



Etude des phases $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$) comme électrolyte pour batteries tout-solide massives

Ilyas Tarhouchi

► To cite this version:

Ilyas Tarhouchi. Etude des phases $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$) comme électrolyte pour batteries tout-solide massives. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0220 . tel-01272517

HAL Id: tel-01272517

<https://theses.hal.science/tel-01272517>

Submitted on 11 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Ilyas TARHOUCI

**Etude des phases $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) comme électrolyte
pour batteries tout-solide massives**

Sous la direction de : Michel MENETRIER (ICMCB)
co-direction : Virginie VIALLET (LRCS - Amiens) et Philippe VINATIER (ICMCB)

Soutenue le 7 décembre 2015

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario
Mme PRADEL, Annie
M. SAADOUNE, Ismael
Mme VIALLET, Virginie
M. MENETRIER, Michel
Mme CROGUENNEC, Laurence
M. VINATIER, Philippe

Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux
Directrice de Recherche – ICG, Montpellier
Professeur – LCME, Marrakech
Maître de Conférences – LRCS, Amiens
Ingénieur de Recherche – ICMCB, Bordeaux
Directrice de Recherche – ICMCB, Bordeaux
Maître de Conférences – ICMCB, Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Invitée
Invité

Titre : Etude des phases $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) comme électrolyte pour batteries tout-solide massives

Résumé :

En remplaçant l'électrolyte liquide par un solide, les batteries tout-solide massives sont souvent considérées comme une solution aux problèmes de sécurité des batteries Li-ion actuelles. La récente découverte du matériau $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de structure dite LGPS présentant une conductivité ionique équivalente à celles des électrolytes liquides a réactivé ce domaine de recherche.

Dans cette optique, nous avons étudié les matériaux $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) de structure LGPS, au moyen de diverses caractérisations structurales (DRX, RMN du ^{31}P , spectroscopie Mössbauer ...), de propriétés de mobilité/conduction ionique (RMN du ^7Li , spectroscopie d'impédance) et de propriétés électrochimiques (voltammétrie cyclique, cyclage galvanostatique).

Les échantillons commerciaux de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ contiennent des impuretés et une incertitude subsiste sur la composition de la phase de structure LGPS. La modélisation des déplacements de RMN du ^{31}P a notamment permis de mettre en évidence l'influence des lithium en site octaédrique adjacents. Les mesures d'impédance suggèrent une réactivité avec le Li métallique et la voltammétrie confirme que cette phase est très instable à bas potentiel, excluant son utilisation en tant que simple électrolyte dans une batterie tout-solide. Nous proposons qu'il puisse être utilisé à la fois comme électrolyte et comme matériau de négative.

L'étude préliminaire des matériaux au silicium souligne la difficulté d'obtention de matériau pur de structure LGPS, et conduit à la mise en cause du modèle structural dit thio-LiSICON. Par ailleurs, elle montre là encore l'instabilité de ces matériaux face au lithium métal.

Mots clés :

| | | |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|
| Electrolyte sulfure | Structure LGPS | Batterie tout-solide |
| Conduction ionique | Stabilité électrochimique | Diffraction des rayons X |
| RMN du solide | Spectroscopie d'impédance | Cyclage galvanostatique |

Title: Study of $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) phases as electrolyte for solid state batteries

Abstract:

By replacing the liquid electrolyte by a solid one, solid state batteries are often considered as a solution to safety issues in current Li-ion batteries. The recent discovery of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ with so-called LGPS structure, which exhibits an ionic conductivity equivalent to that of liquid electrolytes, has boosted related research activities.

In this perspective, we studied the $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) materials with LGPS structure, using various methods to characterize the structure (XRD, ^{31}P NMR, Mössbauer spectroscopy ...), the ionic mobility/conductivity (^7Li NMR, Impedance spectroscopy), and the electrochemical properties (cycling voltammetry, galvanostatic cycling) of the material.

Commercially available $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ batches contain impurities and there remains an ambiguity in the actual composition of the LGPS type phase. Modelling of the ^{31}P NMR shifts reveals the effect of lithium in neighboring octahedral sites. Impedance measurements suggest reactivity with Li metal, and cyclic voltammetry confirms that the material is highly unstable at low potential, which excludes its use as a simple electrolyte in solid state batteries. We propose that it might be used both as an electrolyte and as a negative electrode.

The preliminary study on silicon based materials highlights difficulties in obtaining a pure LGPS-type compound and questions the real nature of the so-called thio-LiSICON structural model. Besides, it also shows the instability of these materials versus lithium metal.

Keywords:

| | | |
|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| Sulfide electrolyte | LGPS structure | Solid State batteries |
| Ionic conduction | Electrochemical stability | X-ray diffraction |
| Solid State NMR | Impedance spectroscopy | Galvanostatic cycling |

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB/CNRS – UPR 9048 - 87, avenue Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

Table des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

| |
|------------------------|
| Partie A : Généralités |
|------------------------|

| | |
|------------------------------|----|
| I- Les batteries Li-ion..... | 11 |
|------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| A/ La batterie Li-ion : principe de fonctionnement | 11 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| B/ Matériaux d'électrode et réactions associées | 14 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| C/ Propriétés importantes d'un électrolyte..... | 17 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| II- Vers les batteries tout-solide ?..... | 19 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| A/ Le cœur d'une cellule tout-solide : l'électrolyte solide | 20 |
|---|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| 1. Les électrolytes oxydes..... | 20 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| a) Les électrolytes de structure NaSICON ou apparentée..... | 20 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| b) Les électrolytes de structure LiSICON..... | 22 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| c) Les électrolytes de structure grenat..... | 23 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| d) Un électrolyte en couche mince : le LiPON | 25 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------------|----|
| 2. Les électrolytes sulfures..... | 25 |
|-----------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| a) Les verres dérivés de M_xS_y - Li_2S ($M = P, Si, Ge, B$) | 25 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| b) Les vitrocéramiques P_2S_5 - Li_2S | 27 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| c) Les électrolytes de structure argyrodite..... | 29 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| B/ Les différentes batteries tout-solide..... | 30 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 1. Les microbatteries tout-solide | 31 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 2. Les batteries tout-solide massives..... | 32 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| a) Les cellules pressées à froid..... | 33 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| b) Les cellules fabriquées par SPS | 34 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| C/ Vers la commercialisation de batteries tout-solide massives ? | 35 |
|--|----|

III- Les électrolytes du système Li-M-P-S (M = Si, Ge, Sn)..... 38

| | |
|--|----|
| A/ Les thio-LiSICON $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ | 38 |
| 1. Les composés Li_4MS_4 ($x = 0$, M=Si, Ge, Sn) | 39 |
| 2. Les composés de formule Li_3PS_4 ($x = 1$)..... | 41 |
| 3. La solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ | 42 |
| a) Les thio-LiSICON germanium $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ | 43 |
| b) Les composés thio-LiSICON silicium de formule $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ | 44 |
| B/ Les composés $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ de structure LGPS | 46 |
| 1. La structure LGPS..... | 46 |
| 2. Les propriétés de conduction ionique..... | 49 |
| 3. Stabilité électrochimique | 52 |
| a) Stabilité électrochimique évaluée par méthodes calculatoires | 52 |
| (i) Méthode « face à des électrodes inertes »..... | 52 |
| (ii) Méthode du « grand potentiel »..... | 53 |
| b) Stabilité électrochimique évaluée par voltammétrie cyclique..... | 54 |
| 4. L'utilisation en cellule tout-solide..... | 56 |

Partie B : Etude de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

I- Caractérisation structurale..... 68

| | |
|--|----|
| A/ Caractérisation par DRX | 68 |
| 1. Caractérisation DRX de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 | 68 |
| 2. Préparation et caractérisation par DRX de l'impureté Li_2SnS_3 | 73 |
| B/ Caractérisation par RMN | 78 |
| 1. Caractérisation par RMN ^{31}P et corrélation P-P..... | 79 |
| a) Analyse des signaux associés à Li_3PO_4 | 82 |
| b) Analyse du signal de type Li_3PS_4 | 84 |
| c) Analyse des signaux de la structure LGPS..... | 84 |
| 2. Caractérisation par RMN du ^{119}Sn et corrélation Sn-P (avec Elodie Salager/CEMHTI) | 86 |
| a) Caractérisation par RMN du ^{119}Sn | 86 |
| b) Corrélation Sn-P de la structure LGPS | 89 |
| 3. Compréhension des signaux de RMN : étude calculatoire (avec Elodie Salager/CEMHTI) | 91 |
| a) Compréhension des déplacements chimiques du phosphore..... | 95 |
| b) Compréhension des déplacements chimiques des étain | 99 |

| | |
|--|------------|
| C/ Caractérisation pas spectroscopie Mössbauer | 102 |
| 1. Spectre de Li_2SnS_3 | 103 |
| 2. Spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 104 |
| D/ Analyse élémentaire par ICP-OES | 108 |
| E/ Imagerie par MEB et MET | 109 |
| II- Conduction et mobilité ioniques dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 112 |
| <hr/> | |
| A/ Caractérisation par RMN du ^7Li | 112 |
| 1. Spectres de RMN-MAS et statique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 112 |
| 2. Contributions des impuretés Li_2SnS_3 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$? | 115 |
| B/ Etude par spectroscopie d'impédance..... | 122 |
| 1. Influence du traitement thermique sur l'impédance de la pastille..... | 122 |
| 2. Etude en température : diagramme d'Arrhénius | 124 |
| III- Stabilité (électro)chimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$..... | 129 |
| <hr/> | |
| A/ Stabilité face à un matériau d'électrode : le lithium métal..... | 129 |
| B/ Stabilité électrochimique : voltammétrie à 3 électrodes | 131 |
| IV- Utilisation en cellule tout-solide | 136 |
| <hr/> | |
| A/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte..... | 136 |
| B/ Détermination de l'activité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 140 |
| 1. Etude en cellule avec un électrolyte liquide | 141 |
| 2. Etude en cellule avec un électrolyte solide | 144 |
| C/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 à la fois comme électrolyte et négative | 149 |
| V- Etudes sur des autres lots $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 et NEI3 | 153 |
| <hr/> | |
| A/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 | 153 |
| 1. Caractérisations de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 | 153 |
| 2. Influence d'un traitement thermique sur les propriétés structurales du matériau | 157 |
| B/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 | 159 |
| 1. Caractérisations structurales de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3..... | 159 |
| 2. Influence de l'impureté sur les propriétés (électro)chimiques du matériau | 163 |

| |
|---|
| Partie C : Etude préliminaire de la phase $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ |
|---|

I- Préparation de matériau de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 180

A/ Préparation à partir de précurseurs A.....180

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P 180

2. Caractérisation par DRX..... 182

3. Vers une remise en cause de la structure thio-LiSICON Ge type II ?..... 183

B/ Préparation à partir de précurseurs B.....186

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P et du ^{29}Si 186

2. Caractérisation par DRX..... 189

II- Préparation de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ de structure LGPS 197

A/ Caractérisations structurales197

1. Caractérisation par DRX..... 197

2. Caractérisation par RMN du ^{31}P 199

B/ Stabilité par rapport au lithium métal201

Conclusion générale 205

Table des figures..... 211

Table des tableaux 219

Références bibliographiques..... 223

Introduction générale

La demande de la société en systèmes de stockage et de redistribution de l'énergie électrique n'a fait que croître ces dernières années. Cette demande est avant tout liée à divers changements dans notre façon de vivre. Ainsi une société mondial engendre un fort besoin en dispositifs nomades, comme les téléphones et ordinateurs portables. Ces dispositifs fonctionnant à l'énergie électrique doivent être nécessairement associés à un système de stockage et de redistribution de cette dernière.

Un autre changement des préoccupations de notre société concerne le réchauffement climatique. Durant les quarante dernières années la consommation en énergie a été multipliée par deux au niveau mondiale [1]. Cette énergie est essentiellement basée sur l'utilisation de combustibles fossiles pour alimenter, par exemple, des centrales électriques ou bien des véhicules de transport (**Figure I.1**). L'utilisation de ces combustibles fossiles a pour conséquence une augmentation des émissions dans l'atmosphère de dioxyde de carbone, puissant gaz à effet de serre et principal responsable du réchauffement climatique [1].

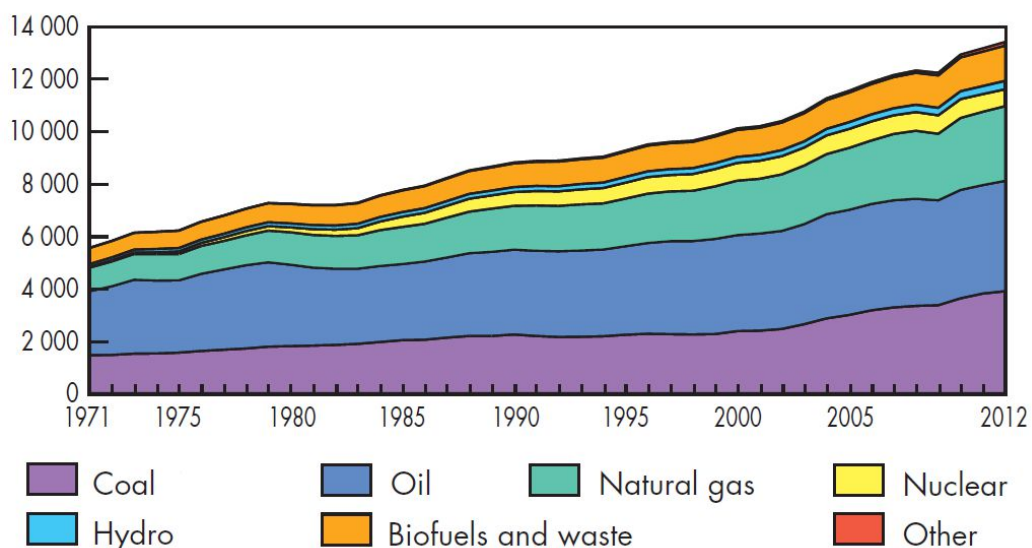


Figure I.1 : Consommation mondiale en énergie entre 1971 et 2012 en fonction de la source d'énergie en Mtep (tonnes équivalent pétrole) [1]

Pour limiter ce réchauffement climatique avant qu'il n'ait des conséquences désastreuses sur le plan humanitaire, politique et économique, il est nécessaire de réduire nos émissions en dioxyde de carbone dans l'atmosphère. L'innovation et le développement de nouvelles technologies a alors un rôle clé à jouer pour pallier à nos besoins énergétiques tout en réduisant la consommation en combustibles fossiles. Dans le cas des véhicules, une solution est de remplacer le carburant fossile et le moteur thermique par un moteur alimenté par un système de stockage

et de restitution de l'énergie électrique. Pour la production d'électricité, une solution est d'utiliser les sources d'énergies renouvelables. Ces dernières présentent toutefois le défaut d'être intermittentes : les panneaux solaires ne peuvent pas produire de l'électricité pendant la nuit par exemple. Il est donc nécessaire de pouvoir stocker et restituer efficacement l'énergie électrique qui en est issue [2].

Parmi les différents systèmes de stockage et restitution de l'énergie électrique, la voie électrochimique et en particulier la technologie Li-ion connaît depuis sa première commercialisation un intérêt grandissant pour faire face à ces différents besoins. A l'origine, l'utilisation du lithium est motivée par ses propriétés physiques : il s'agit du métal le plus électropositif ($-3,04\text{ V vs. ENH}$), ainsi que le plus léger ($M=6,941\text{ g.mol}^{-1}$ et avec une densité de $0,53\text{ g.cm}^{-3}$), permettant d'obtenir des densités d'énergie dans les batteries plus élevées que pour d'autres technologies (**Figure I.2**). Cependant l'utilisation de lithium métal dans ces batteries pose des problèmes de sécurité à cause de la formation progressive de dendrites de lithium métal pendant l'utilisation de la batterie. La résolution de ce problème a été proposée par Sony® avec la commercialisation en 1991 de la première batterie dans laquelle le lithium ne se trouve que sous forme ionique, et qui sera la première batterie Li-ion [3]

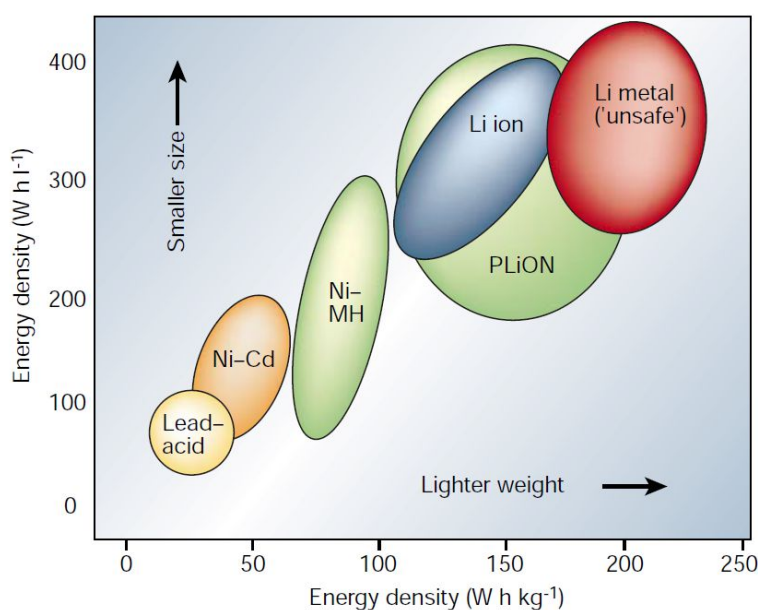


Figure I.2 : Comparaison de différentes technologies de stockage de l'énergie électrique [3]

Plus sûres que les premières batteries étudiées et basées sur le lithium métal, les batteries Li-ion présentent tout de même elles aussi des problèmes de sécurité liés à l'électrolyte liquide utilisé. Ce dernier peut fuir de la batterie (avec le dégagement d'acide fluorhydrique) et est

inflammable. Le 16 janvier 2013, un tel incident s'est produit à bord d'un Boeing 787 Dreamliner de la compagnie All Nippon Airways forçant le pilote à atterrir d'urgence à l'aéroport Takamatsu de Kagawa au Japon. D'après le vice-président de la compagnie aérienne Osamu Shinobe « il y a eu une alerte concernant la batterie (Li-ion) dans le cockpit, et il y avait une odeur étrange en cabine et dans le cockpit. Il (le pilote) a alors décidé d'effectuer un atterrissage d'urgence » [4]. A la suite de cet incident (dernier d'une longue série), les Boeing 787 Dreamliner ont été interdits de vol mondialement pendant plusieurs semaines, ternissant durablement la réputation du constructeur aérien.

On le voit clairement, ces problèmes de sécurité des batteries Li-ion peuvent avoir des conséquences néfastes, tant d'un point de vue humain qu'économique. Une solution pour pallier à ces problèmes serait de remplacer l'électrolyte organique liquide actuellement utilisé par un électrolyte solide inflammable et former ainsi des batteries tout-solide Li-ion voire au Li-métal.

Jusqu'à il y a peu, le développement de cette technologie était freiné par la conductivité ionique des électrolytes solides très inférieure à celle des électrolytes liquides (10^{-3} S.cm $^{-1}$ pour les solides contre 10^{-2} S.cm $^{-1}$ pour les liquides à température ambiante). Ainsi les microbatteries tout-solide, utilisant des électrolytes solides sous forme de couches minces, ont connu un développement important lors des dernières décennies, contrairement aux batteries tout-solide massives. Parallèlement, les électrolytes polymères sont utilisés dans des batteries massives au Li métal fonctionnant à 80°C dans des véhicules commercialisés.

En 2011, l'équipe de Kanno a relancé l'intérêt pour la technologie tout-solide massive à température ambiante en publiant le nouveau matériau $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ présentant une conductivité ionique de $1,2 \times 10^{-2}$ S.cm $^{-1}$ à température ambiante, ce qui est supérieur à la conductivité ionique des électrolytes liquides [5]. Ce matériau est également présenté comme stable jusqu'à 5 V vs. Li $^+$ /Li, permettant d'envisager aussi son utilisation dans des batteries à haute densité d'énergie. Il présente une nouvelle structure dite LGPS différente de la structure thio-LiSICON connue jusqu'alors dans le système Li-Ge-P-S, [6]. Cette publication a ouvert la porte à la recherche sur une nouvelle famille de matériaux $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Si, Ge, Sn) de structure LGPS.

Pendant nos travaux, nous nous sommes focalisés sur l'étude des matériaux à l'étain et au silicium de cette famille. Nous avons cherché à mieux les comprendre d'un point de vue de leurs propriétés structurales, de conduction ionique, électrochimique, pour une éventuelle application en batteries tout-solide massives.

Ce mémoire se divise en trois grandes parties :

- La partie A présente des généralités relatives au contexte de notre étude, issues de la bibliographie autour des batteries Li-ion, de la technologie tout-solide et des systèmes Li-M-P-S (M=Si, Ge, Sn).
- La partie B expose notre étude sur la structure, les propriétés de conduction ionique et électrochimiques des matériaux de structure LGPS à l'étain ($\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$).
- La partie C présente nos travaux préliminaires sur les matériaux de structure LGPS autour de la composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) au sein des partenaires ICMCB et LRCS et en coopération avec les plateformes de caractérisations RMN (CEMHTI) et Mössbauer (ICGM).

Partie A :
Généralités

| | |
|---|----|
| I- Les batteries Li-ion..... | 11 |
| <hr/> | |
| A/ La batterie Li-ion : principe de fonctionnement | 11 |
| B/ Matériaux d'électrode et réactions associées | 14 |
| C/ Propriétés importantes d'un électrolyte..... | 17 |
| II- Vers les batteries tout-solide ?..... | 19 |
| <hr/> | |
| A/ Le cœur d'une cellule tout-solide : l'électrolyte solide | 20 |
| 1. Les électrolytes oxydes..... | 20 |
| a) Les électrolytes de structure NaSICON ou apparentée..... | 20 |
| b) Les électrolytes de structure LiSICON..... | 22 |
| c) Les électrolytes de structure grenat..... | 23 |
| d) Un électrolyte en couche mince : le LiPON | 25 |
| 2. Les électrolytes sulfures..... | 25 |
| a) Les verres dérivés de M_xS_y - Li_2S ($M = P, Si, Ge, B$) | 25 |
| b) Les vitrocéramiques P_2S_5 - Li_2S | 27 |
| c) Les électrolytes de structure argyrodite..... | 29 |
| B/ Les différentes batteries tout-solide..... | 30 |
| 1. Les microbatteries tout-solide | 31 |
| 2. Les batteries tout-solide massives..... | 32 |
| a) Les cellules pressées à froid..... | 33 |
| b) Les cellules fabriquées par SPS | 34 |
| C/ Vers la commercialisation de batteries tout-solide massives ? | 35 |
| III- Les électrolytes du système Li-M-P-S ($M = Si, Ge, Sn$)..... | 38 |
| <hr/> | |
| A/ Les thio-LiSICON $Li_{4-x}M_{1-x}P_xS_4$ | 38 |
| 1. Les composés Li_4MS_4 ($x = 0, M=Si, Ge, Sn$) | 39 |
| 2. Les composés de formule Li_3PS_4 ($x = 1$)..... | 41 |
| 3. La solution solide $Li_{4-x}M_{1-x}P_xS_4$ | 42 |
| a) Les thio-LiSICON germanium $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ | 43 |
| b) Les composés thio-LiSICON silicium de formule $Li_{4-x}Si_{1-x}P_xS_4$ | 44 |
| B/ Les composés $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_2S_{12}$ de structure LGPS | 46 |
| 1. La structure LGPS..... | 46 |
| 2. Les propriétés de conduction ionique..... | 49 |
| 3. Stabilité électrochimique | 52 |

| | |
|---|----|
| a) Stabilité électrochimique évaluée par méthodes calculatoires | 52 |
| (i) Méthode « face à des électrodes inertes » | 52 |
| (ii) Méthode du « grand potentiel » | 53 |
| b) Stabilité électrochimique évaluée par voltammétrie cyclique..... | 54 |
| 4. L'utilisation en cellule tout-solide..... | 56 |

Introduction

Dans cette partie nous allons tout d'abord voir le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion, les différentes réactions électrochimiques permettant son fonctionnement ainsi que les grandeurs importantes la caractérisant. Nous nous focaliserons ensuite sur la technologie tout-solide, notamment sur la présentation de différents électrolytes solides inorganiques qui ont été majoritairement étudiés ainsi que les différentes technologies tout-solide connues. Nous terminerons alors par une analyse plus précise de l'état de l'art sur les électrolytes du système Li-M-P-S, qui sont l'objet de notre étude.

I- Les batteries Li-ion

A/ La batterie Li-ion : principe de fonctionnement

Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques qui permettent de stocker et restituer de l'énergie électrique. Très souvent, un abus de langage assimile le terme « batterie » à celui de « cellule ». Il n'est donc pas étonnant qu'une cellule soit désignée par le terme batterie. Les cellules Li-ion, appelées parfois cellules secondaires (en opposition aux cellules primaires non rechargeables) sont composées de trois éléments : une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte. Chaque électrode est composée d'un matériau électrochimiquement actif, d'un liant polymère permettant une bonne cohésion de l'électrode et d'un carbone pour améliorer la percolation électronique dans l'électrode.

La **Figure I.1** représente le principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion avec LiCoO_2 comme matériaux actif de positive, du carbone graphite comme matériau actif de négative et du « LP30 » (LiPF_6 1M - EC:DMC 1:1) comme électrolyte liquide. Ce type de cellule est typiquement utilisé dans les batteries Li-ion de téléphone portable par exemple.

Lors de la charge de la cellule sous courant continu le matériau actif de la positive va s'oxyder (il est donc l'anode) en libérant un ion lithium qui va se solvater dans l'électrolyte. Dans le même temps, le matériau actif de la négative va se réduire (il est donc la cathode) en incorporant un ion lithium qui se désolvate de l'électrolyte. Ainsi il y a un transfert d'ion lithium de la positive vers la négative au travers de l'électrolyte et les électrons sont apportés par un dispositif extérieur. Lors de la décharge de la cellule, les phénomènes en sens inverse vont avoir lieu spontanément délivrant un courant continu : réduction à la positive (cathode) et oxydation à la négative (anode).

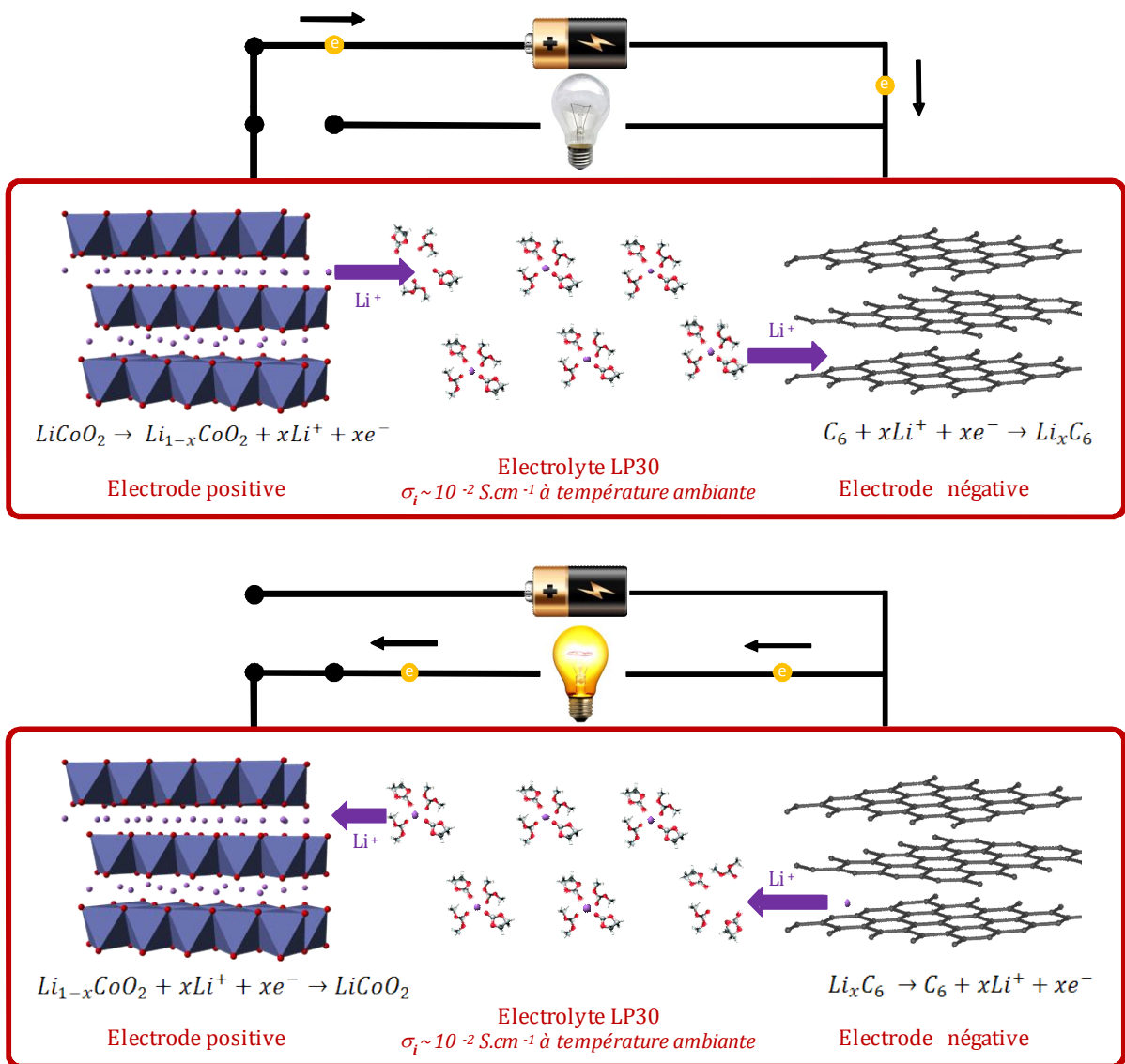


Figure I.1 : Fonctionnement d'une cellule Li-ion pendant la charge (haut) et la décharge (bas)

L'un des paramètres permettant d'évaluer les performances d'une cellule électrochimique est la capacité Q . Celle-ci, qui s'exprime généralement en mA.h, correspond à la quantité d'électrons que peut « échanger » un matériau actif, ou une cellule électrochimique, ou une batterie. Pour un matériau actif, dont la fraction molaire de lithium échangé varie de x_0 à $x(\tau)$, la capacité s'exprime comme suit :

$$Q(\tau) = |I| \cdot \tau = \frac{F \cdot m}{3,6 \cdot M} |x(\tau) - x_0|$$

I : le courant de charge ou décharge en mA.

τ : durée de (dé)charge durant laquelle la fraction molaire en Li^+ passe de x_0 à $x(\tau)$ (en heure)

F : le Faraday correspondant à 96485 C.mol^{-1}

m : la masse de matériau actif en g

M : la masse molaire en g.mol^{-1}

$x(\tau)$: la fraction molaire de Li^+ dans le matériau actif au bout d'une durée τ de (dé)charge

x_0 : la fraction molaire initiale de Li^+ dans le matériau actif

Très souvent, on désigne par le terme capacité, la capacité maximale Q_{\max} qu'un matériau actif, une cellule électrochimique ou une batterie peut stocker/délivrer. La capacité est généralement rapportée à la masse (en mA.h.g^{-1}) de matériau actif ou de la cellule électrochimique ou de la batterie.

Une autre grandeur qui permet aussi de quantifier les performances d'un matériau actif, d'une cellule électrochimique ou d'une batterie, est l'énergie électrique qui s'exprime en W.h. Pour un matériau actif stockant/délivrant une capacité $Q(\tau)$ pendant un intervalle de temps τ (i.e. passant d'une fraction molaire en lithium de x_0 à $x(\tau)$), cette énergie $\xi(\tau)$ est donnée par la formule suivante :

$$\xi(\tau) = \int_0^{Q(\tau)} U(Q) \cdot dQ = \int_0^\tau U(t) \cdot |I| \cdot dt = \frac{F \cdot m}{3600 \cdot M} \cdot \left| \int_{x_0}^{x(\tau)} U(x) \cdot dx \right|$$

$Q(\tau)$: la capacité stockée/délivrée pendant une durée de charge/décharge τ

U : la tension aux bornes de la cellule électrochimique, ou de la batterie

I : le courant de charge ou décharge en A.

τ : durée de (dé)charge durant laquelle la fraction molaire en Li^+ passe de x_0 à $x(\tau)$ (en heure)

F : le Faraday correspondant à 96485 C.mol^{-1}

m : la masse de matériau actif en g

M : la masse molaire en g.mol^{-1}

$x(\tau)$: la fraction molaire de Li^+ dans le matériau actif au bout d'une durée τ de (dé)charge

x_0 : la fraction molaire initiale de Li^+ dans le matériau actif

Tout comme pour la capacité, l'énergie est généralement rapportée à la masse (en W.h.kg^{-1}) ou au volume (en W.h.L^{-1}) de matériau actif, de la cellule électrochimique ou de la batterie. Ainsi afin d'augmenter l'énergie, il faut augmenter la capacité (en changeant la nature du matériau actif par exemple) et/ou augmenter la tension de la cellule électrochimique ou de la batterie.

Une autre grandeur qui permet d'évaluer les performances d'un matériau actif, d'une cellule électrochimique ou d'une batterie, est la puissance (en W). Celle-ci s'exprime en fonction de l'énergie stockée/délivrée pendant une durée de charge/décharge τ de la manière suivante :

$$P(\tau) = \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} = U(\tau) \cdot |I|$$

Comme le souligne l'expression précédente, la puissance traduit la capacité qu'a une cellule électrochimique ou une batterie à délivrer plus ou moins rapidement l'énergie électrique stockée, soit sous forme continue soit pour des durées plus ou moins courtes, représentatives de l'usage fait de la batterie. La limite de puissance provient de la chute de la tension de décharge lorsqu'un courant trop fort est demandé à la batterie.

Un paramètre très lié à la puissance est le régime de cyclage. Il correspond au temps nécessaire afin d'obtenir la capacité maximum du matériau actif. Il est noté C/n et signifie que la capacité maximale est obtenue en n heures. Ainsi, un régime de C/10 signifie que la capacité maximale est atteinte en 10 heures. Plus le régime est rapide (faible chiffre), plus la puissance continue est donc forte. Le principal souci de cette notation vient de la définition de la capacité maximale. Ainsi dans le cas par exemple de LiCoO_2 , la capacité maximale peut être définie lorsque 1 lithium est désintercalé, soit une capacité d'environ 240 mA.h.g^{-1} , ou bien (plus ou moins arbitrairement) lorsque 0,5 lithium est désintercalé, soit une capacité maximale d'environ 120 mA.h.g^{-1} . Pour cela, nous préférons utiliser la notation « 1 lithium en n heures », ce qui permet de s'affranchir de la définition de la capacité maximale.

B/ Matériaux d'électrode et réactions associées

Les matériaux actifs d'électrode peuvent être classés en trois grands types, selon le type de réaction électrochimique se produisant : les réactions d'insertion, les réactions d'alliage et les réactions de conversion (**Figure I.2**) :

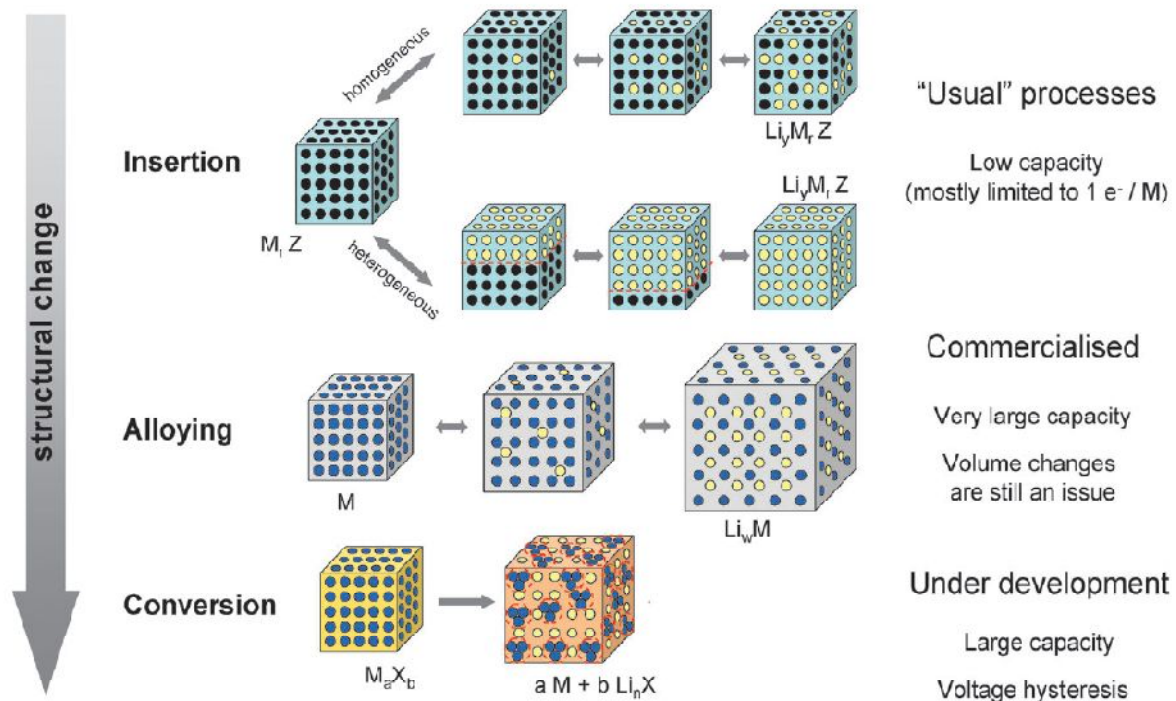


Figure I.2 : Schéma des différents mécanismes de réactions électrochimiques observés dans les cellules Li-ion [7]

- Les matériaux d'insertion vont, comme l'indique leur nom, insérer et désinsérer les ions lithium en conservant globalement leur structure cristallographique (**Figure I.3**). Il s'agit de la famille de matériaux qui est utilisée en batterie Li-ion commerciale. Ces matériaux peuvent être de nature différente : lamellaire, spinelle, polyanionique.
 - Les matériaux lamellaires LiM_rZ_2 (avec M_r = métal de transition et $Z = O, S$), sont constitués de feuillets formés d'octaèdres M_rZ_6 , avec des ions lithium dans l'espace inter-feuillet. Ce système de feuillets permet une diffusion 2D des ions lithium dans le matériau. Dans les années 1970, les premières cellules Li-ion étudiées en laboratoire utilisaient TiS_2 [8,9] comme électrode positive. La première batterie commercialisée par Sony en 1991 utilise $LiCoO_2$ comme matériau actif de positive ; ses propriétés électrochimiques ont été mises en évidence par Goodenough dans le début des années 1980 [10,11]. Cette batterie utilise aussi un autre composé lamellaire comme matériau de négative : le carbone graphite.
 - Les matériaux de structure spinelle comme $LiMn_2O_4$ [12-14] ou bien $Li_4Ti_5O_{12}$ [15], sont constitués d'octaèdres MO_6 formant un réseau 3D et d'ions lithium dans des tétraèdres LiO_4 .

- Les matériaux polyanioniques peuvent présenter des structures différentes d'un matériau à un autre. Ainsi LiFePO_4 utilisé dans beaucoup de batteries Li-ion commerciales a une structure de type olivine, et d'autres matériaux peuvent présenter des structure NaSICON, ou bien encore tavorite [16].

Le principal inconvénient des matériaux d'insertion est qu'ils interviennent généralement dans des réactions électrochimiques ne faisant intervenir qu'un ion lithium au plus par métal de transition, ce qui limite la capacité.

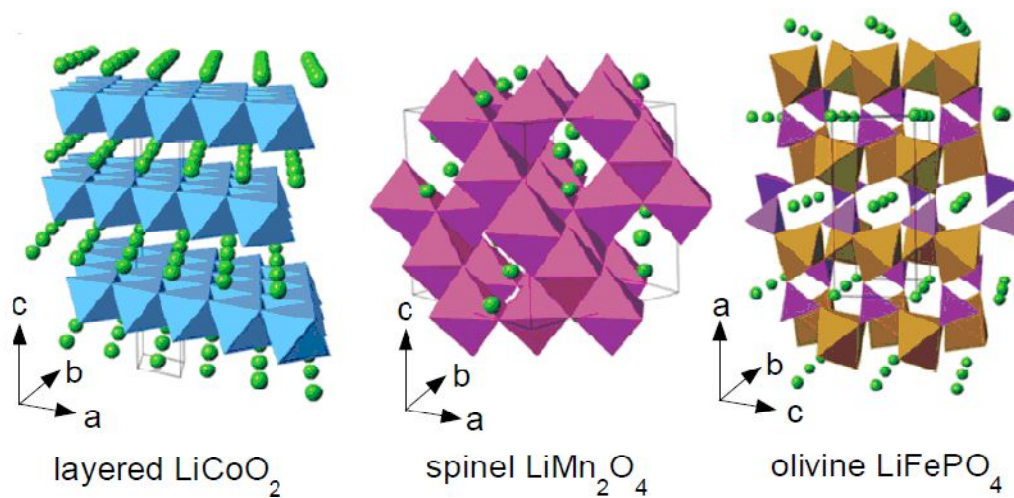


Figure 1.3 : Structure cristalline de différents matériaux d'insertion [17]

- Lors d'une réaction d'alliage, le matériau M (corps pur simple comme Al, Si, Sn, alliage, intermétallique) va réagir avec les lithium en formant des alliages Li_xM . Le silicium et l'étain font l'objet d'un grand intérêt comme électrode négative notamment pour leur non toxicité, leur faible coût et leur capacité spécifique dépassant celle des matériaux d'insertion. Leur principal inconvénient vient des forts changements volumiques se produisant pendant les réactions d'alliage, entraînant la formation de micro-craquelures qui se propagent dans l'électrode [7].
- La dernière catégorie de matériaux concerne les matériaux de conversion. Le terme de réaction de conversion est généralement employé pour désigner une réaction d'un matériau binaire M_aX_b (M est un élément métallique ou d'autres éléments comme l'étain, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{P}, \text{N}, \text{F}, \text{H}$) avec le lithium produisant des nanoparticules de M enrobées dans Li_nX . Dans certains cas, les particules M peuvent former un alliage avec le lithium lors d'une deuxième étape de réaction électrochimique. Les matériaux de conversion présentant de bonnes capacités sont encore en voie de développement, avec des problèmes de

réversibilité, d'hystérésis et de potentiel trop haut pour des applications en tant que négative dans des cellules Li-ion [7].

C/ Propriétés importantes d'un électrolyte

Les électrolytes doivent présenter des propriétés clés pour un bon fonctionnement de la cellule Li-ion, dont les plus importantes sont les suivantes :

- L'électrolyte doit présenter **une forte conductivité ionique σ_i** . Comme nous l'avons présenté dans la section I-A/, le fonctionnement de la cellule repose sur le transport des ions lithium d'une électrode à l'autre. Une bonne conductivité ionique de l'électrolyte permet de minimiser la chute ohmique due au transport ionique dans l'électrolyte au cours du cyclage de la cellule Li-ion. Les électrolytes liquides utilisés actuellement dans les batteries Li-ion commerciales présentent des conductivités ioniques d'environ $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Certains électrolytes solides comme le LiPON, ne peuvent être utilisés qu'en couche mince (de 1 à 3 μm d'épaisseur) à cause d'une trop faible conductivité ionique (environ $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante). Cette propriété de conduction ionique au niveau de l'électrolyte va avoir un impact direct sur la puissance d'une cellule électrochimique ou d'une batterie. En effet, plus la conductivité ionique sera forte, plus la cellule (ou la batterie) stockera/délivrera rapidement l'énergie électrique fournie/stockée.
- L'électrolyte doit également présenter **une conductivité électronique σ_e négligeable**. La conductivité électronique de l'électrolyte est la source du phénomène dit d'auto décharge : la cellule qui est stockée chargée va se décharger progressivement à cause du transport des électrons d'une électrode à l'autre via l'électrolyte. Une conductivité électronique négligeable est une propriété importante d'un électrolyte pour une application en cellule pour batterie Li-ion.
- Dans une batterie Li-ion, l'électrolyte doit pouvoir supporter à la fois les potentiels de la positive et ceux de la négative. Si l'on se place, par exemple, dans une configuration où le matériau d'électrode positive est LiCoO_2 avec une électrode négative de carbone (batterie Sony). Dans ce cas, l'électrolyte doit rester stable aux potentiels de désintercalation de l'ion lithium dans LiCoO_2 (au moins 4,2 V vs. Li^+/Li), ainsi qu'aux potentiels de réduction du graphite (entre 0,2 V et 0,1 V vs. Li^+/Li), soit une fenêtre de stabilité électrochimique supérieure à 4 V. En cas d'instabilité électrochimique, l'électrolyte se dégrade continuellement, impactant le bon fonctionnement de la batterie.

Une large fenêtre de stabilité électrochimique est donc une propriété essentielle d'un électrolyte pour batterie Li-ion. Ainsi, plus la fenêtre de stabilité électrochimique sera grande, plus on pourra a priori utiliser des matériaux procurant une tension élevée aux bornes de la cellule électrochimique (ou de la batterie), se traduisant par une énergie électrique stockée/délivrée plus grande.

- L'électrolyte doit cependant aussi **être stable chimiquement vis-à-vis des matériaux d'électrode**. Dans une cellule Li-ion l'électrolyte est en contact avec les matériaux d'électrode. Il ne doit donc pas se produire de réaction chimique entre l'électrolyte et ceux-ci.

L'instabilité, en particulier à bas potentiel, d'un électrolyte liquide n'est pas nécessairement problématique pour le bon fonctionnement d'un accumulateur Li-ion. La batterie commercialisée par Sony en 1991 utilise comme électrode positive du LiCoO_2 et comme négative du carbone graphite. L'électrolyte utilisé n'est pourtant pas stable au potentiel d'intercalation des ions lithium dans les feuillets du graphite (300 mV vs. Li^+/Li) [18], alors qu'aucune dégradation importante de l'électrolyte n'est observée pendant le cyclage. Ce bon fonctionnement de la batterie de Sony et, par extension, celle des autres batteries Li-ion, repose sur la formation lors de la première charge d'une couche isolante appelée la SEI (Solid Electrolyte Interphase) entre l'électrolyte et la négative. Cette fine couche permet d'isoler électroniquement l'électrolyte de l'électrode négative (il n'est donc pas soumis directement à son potentiel), tout en conservant une certaine perméabilité aux ions lithium. Tout un pan de la recherche dans le domaine des batteries Li-ion se concentre sur l'étude de la SEI, sa composition et l'amélioration de ses propriétés [19].

II- Vers les batteries tout-solide ?

Bien que très utilisées dans notre vie de tous les jours, les batteries Li-ion présentent certains problèmes qui pourraient trouver une solution en utilisant des solides :

- Des problèmes de sécurité : les électrolytes liquides, comme le LP30 (LiPF_6 1M -EC:DMC 1:1) peuvent être toxiques (dégagement d'acide fluorhydrique sous air) et prendre feu, notamment en cas de court-circuit ou de surcharge. Il existe plusieurs exemples d'incendie dus aux batteries Li-ion. Comme nous l'avons déjà explicité, les Boeing 787 Dreamliner ont été interdits de vols mondialement pendant plusieurs semaines après plusieurs incendies de leurs batteries Li-ion [4].
- Les électrolytes liquides organiques ne permettent pas d'envisager des applications à hautes températures des batteries Li-ion, en raison de leurs températures d'ébullition (entre 90°C et 250°C selon les électrolytes). Des applications à hautes températures, telles que dans des forages pétroliers peuvent ainsi être limitées par l'utilisation d'électrolyte liquide [20].
- Les électrolytes liquides ne permettent pas d'utiliser le Li métal comme électrode négative, d'où une augmentation de la masse inactive et une perte de potentiel.
- La présence d'électrolyte liquide, même simplement imprégné dans un séparateur, peut entraîner des contraintes sur le conditionnement et l'assemblage des cellules, qui pourraient être simplifiées par l'utilisation de solides. Cet argument est en particulier invoqué par la communication de Toyota, sous forme d'une image (**Figure II.1**) qui amplifie à notre sens exagérément ce problème pour l'illustrer [21].

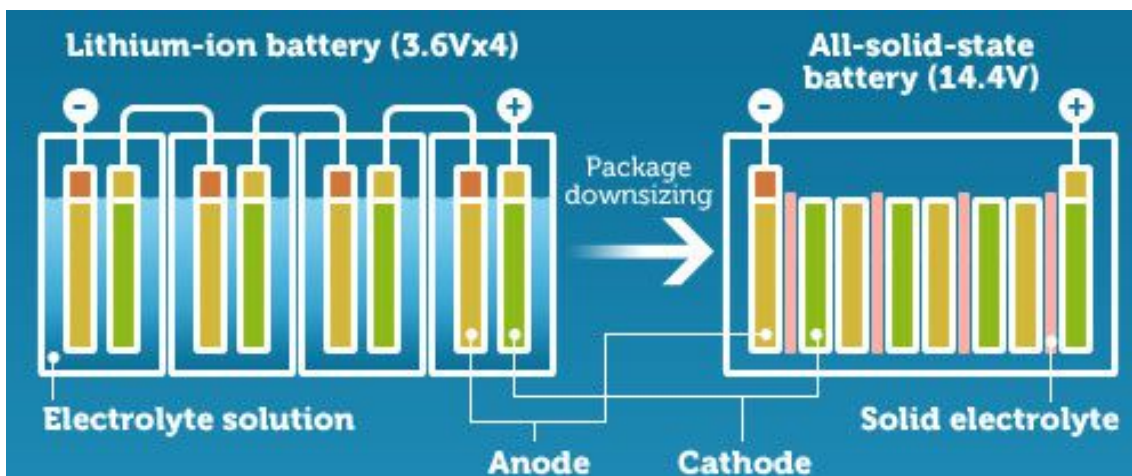


Figure II.1 : Comparaison d'une batterie à électrolyte liquide (gauche) et à électrolyte solide (droite) [21]

Cependant, des problèmes mécaniques seraient prévisibles dans le cas de cellules tout-solide basées sur des électrolytes inorganiques. Dans cette partie nous exposerons l'état de l'art sur les batteries tout-solide, en commençant par la recherche sur l'électrolyte solide. Nous verrons ensuite quelles sont les technologies tout-solide existant, pour finir par les récentes annonces et déclarations des industriels sur le développement des batteries tout-solide.

A/ Le cœur d'une cellule tout-solide : l'électrolyte solide

Dans cette partie nous allons essayer de lister les principaux types d'électrolytes solides conducteurs ioniques des ions lithium étudiés dans la littérature. Nous avons décidé de les classer en fonction de leur nature chimique avec les oxydes d'un côté et les sulfures de l'autre. Nous avons décidé de ne pas aborder le cas des électrolytes polymères, qui, de par leur plasticité, ne présentent pas les problèmes mécaniques inhérents au tout-solide.

1. Les électrolytes oxydes

Il existe différents matériaux oxydes, notamment cristallins, étudiés comme électrolytes solides. Nous les avons classés en fonction de leurs appellations, en lien dans la plupart des cas avec leurs structures cristallines.

a) Les électrolytes de structure NaSICON ou apparentée

Bien que la structure NaSICON (Na Super Ionic CONductor) ait été identifiée par l'équipe de Kierkegaard en 1968 [22] sur les composés $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}$), c'est en 1976 que J.B. Goodenough met en évidence pour la première fois les propriétés de conduction ionique dans ces matériaux. Par l'étude de la solution solide $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) [23], une augmentation de la conduction ionique est observée alors que les membres extrêmes de la solution solide $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ sont de mauvais conducteurs ioniques.

D'un point de vue générale, les structures apparentées NaSICON, de formule $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}, \text{M}' =$ métal de transition ou métal pauvre ; $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Mo}, \text{W}$) sont construites sur un réseau tridimensionnel d'octaèdres MO_6 et $\text{M}'\text{O}_6$ partageant leurs sommets avec ceux des tétraèdres XO_4 . L'unité répétitive $\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$, appelée communément « lanterne », est composée de trois

tétraèdres XO_4 connectés à deux octaèdres MO_6 , et est liée à six autres « lanternes ». Deux variétés structurales sont distinguées dans la littérature en fonction de l'arrangement des « lanternes » : une variété dite NaSICON pour laquelle les « lanternes » sont orientées parallèlement entre elles, et une variété dite anti-NaSICON pour laquelle les « lanternes » sont orientées antiparallèlement entre elles (**Figure II.2**). D'un point de vue général, les structures apparentées NaSICON sont intéressantes pour des applications en tant qu'électrolyte mais aussi dans le cas de matériaux actif d'électrode à base de matériaux réductibles ($\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ où le vanadium est le centre électrochimiquement actif par exemple) [16].

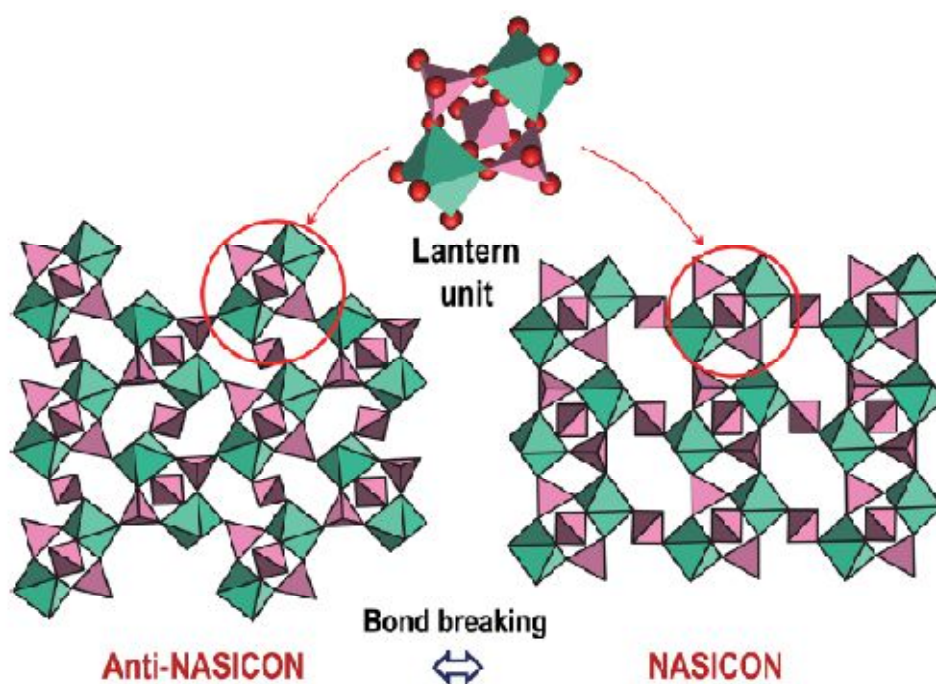


Figure II.2 : Structure type NaSICON (rhomboédrique ou triclinique) et anti-NaSICON (monoclinique ou orthorhombique) [16]

Dans le cas des électrolytes solides, des études ont été menées sur les matériaux de la série des $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ de structure NaSICON. Les meilleures performances ont été obtenues pour la famille dérivée des $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Aono *et al.* ont étudié les composés $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Y}$ et La). Ils ont mis en évidence que le remplacement du titane par un ion trivalent entraîne une augmentation de la conductivité ionique du bulk, atteignant pour $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ la valeur de $3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette augmentation de la conductivité s'explique par l'augmentation du nombre d'ions lithium par unité formulaire. Cependant la contribution la plus importante à l'impédance de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ est celle des joints de grains, entraînant une chute de la conductivité ionique globale du matériau à $9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [24,25]. Des résultats similaires ont été obtenus en

remplaçant le titane par du germanium, avec une conductivité globale légèrement inférieure ($4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, les matériaux à base de titane et germanium présentent une fenêtre de stabilité électrochimique à bas potentiel limitée à 2,3 V et 0,8 V vs. Li^+/Li respectivement [26,27] en raison du caractère réductible des cations Ti^{4+} et Ge^{4+} . Des problèmes d'impureté subsistent aussi avec, par exemple, la formation d'une phase AlPO_4 pendant la préparation de ces matériaux.

Plus récemment, une nouvelle famille de NaSICON basée sur $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ a vu le jour. Cette phase cristallise dans une structure triclinique moins bonne conductrice que la phase rhomboédrique, cette dernière n'étant stable que pour des températures supérieures à 50°C . La phase rhomboédrique a néanmoins pu être stabilisée à température ambiante par substitution avec du calcium, avec une conductivité globale de $1,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [28].

Afin d'augmenter la conductivité globale de l'électrolyte, plusieurs études se sont concentrées sur la réduction de la résistance aux joints de grains. Une solution serait de réduire la contribution aux joints de grains en utilisant des techniques permettant d'obtenir un matériau fritté avec la compacité la plus élevée possible. Beaucoup d'études utilisent le SPS (Spark Plasma Sintering), méthode qui allie l'effet de la pression et de la température (voir du champ électrique) pendant le frittage, afin d'améliorer les conductivités globales des matériaux [29-31].

b) Les électrolytes de structure LiSICON

Les LiSICON cristallisent dans une structure apparentée à celle de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Comme le montre la **Figure II.3**, il s'agit d'une structure orthorhombique, consistant en un enchaînement « up-down » des tétraèdres isolés PO_4 et de lithium mobiles, les tétraèdres dans le même sens formant un réseau en zigzag. Le premier à avoir porté le nom de LiSICON (Lithium Super Ionic CONductor) est $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, membre de la solution solide $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$. Ce matériau présente cependant une très faible conductivité ionique à température ambiante ($1 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) [32,33].

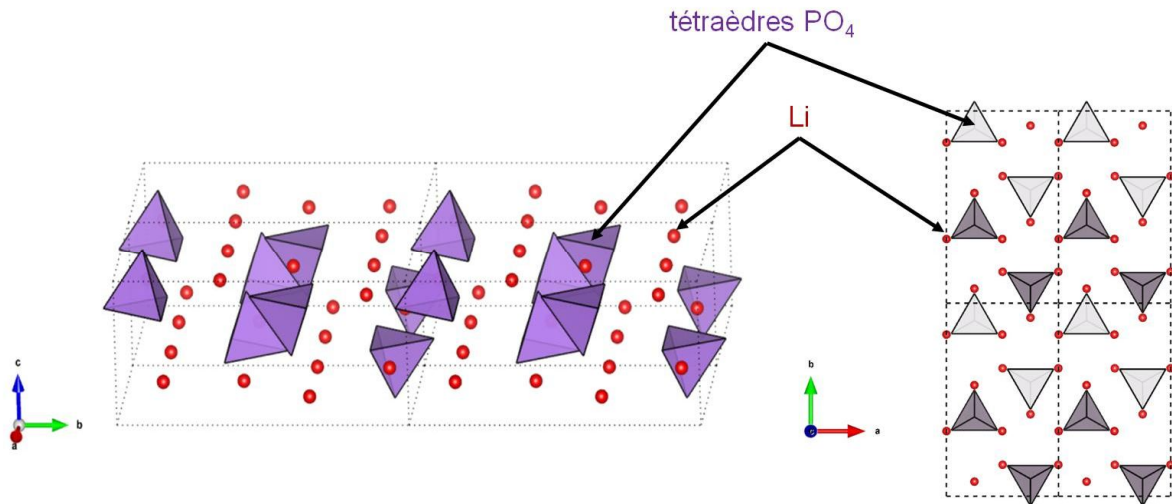


Figure II.3 : Structure cristalline de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$

Les LiSICON désignent aussi la famille des composés de la solution solide $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ et $\text{Y} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}$) avec comme formule $\text{Li}_{4-x}\text{X}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_4$, même si, pour certaines compositions, l'enchaînement des tétraèdres n'est pas exactement celui de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Dans cette famille, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$ présente la meilleure conductivité à température ambiante avec $4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. $\text{Li}_{2,4}\text{Si}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4$ a été utilisé comme électrolyte dans des cellules en couches minces et semble stable vis-à-vis du lithium [33].

Comme pour les électrolytes NaSICON, la contribution des joints de grains à l'impédance des matériaux est importante et l'utilisation du SPS permettrait de la réduire. Récemment, Arachi *et al.* ont étudié les matériaux de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ frittés par SPS. Ils ont mis en évidence une composition optimale $x = 0,5$ pour laquelle la conductivité globale approche les $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C , valeur proche de la conductivité du bulk [34].

En 2001, Kanno introduit les premiers membres de la famille dite des thio-LiSICON : en remplaçant l'oxygène par le soufre, une augmentation de la conductivité des ions lithium est obtenue [6]. Plus de détails sur cette famille seront donnés dans la section III-.

c) Les électrolytes de structure grenat

La structure idéale grenat correspond aux composés de formule chimique $\text{A}_x\text{B}_y(\text{XO}_4)_3$ où A, B et X sont des cations qui vont être coordonnés à huit, six et quatre oxygènes (avec par exemple $\text{A}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{La}$ ou terre rare, $\text{B}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}$, et $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}$). Ces composés cristallisent dans

une structure cubique centrée avec un groupe d'espace $Ia-3d$ [35]. Les grenats au lithium sont généralement classés en fonction du nombre de lithium par unité formulaire avec de trois (phases Li_3) à sept lithium (phases Li_7), en fonction des différentes substitutions [35,36]. La **Figure II.4** représente la structure d'un grenat Li_7 ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$).

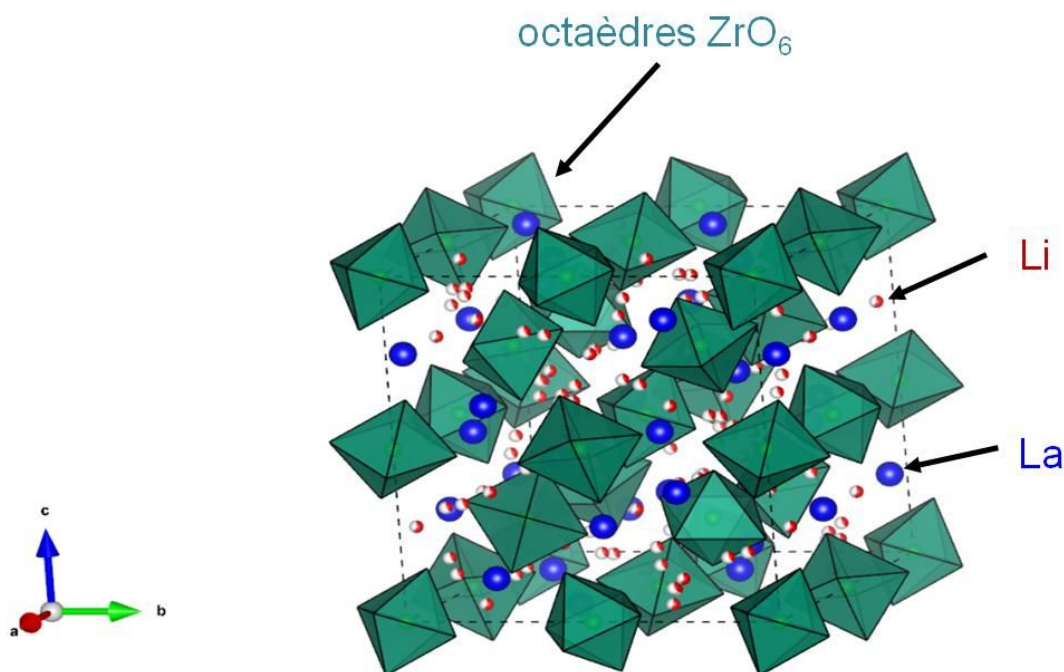


Figure II.4 : Structure cristalline du grenat $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

La conductivité des grenats au lithium est directement liée à la quantité de lithium dans la maille, avec un optimum de conductivité pour les composés entre Li_6 et Li_7 ($Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ avec une conductivité de $10^{-3} S.cm^{-1}$ à température ambiante). Cette amélioration de la conductivité est en fait à rapprocher de la quantité de lithium en site octaédrique. Les études par RMN montrent en effet que les ions lithium en site tétraédrique ne participent pas à la conduction ionique, et que cette dernière se fait par la diffusion des lithium en site octaédrique [35,37].

Du point de vue de la stabilité de ces matériaux, seuls les composés à base de zirconium et de tantale sont stables vis-à-vis du lithium, avec une fenêtre de stabilité électrochimique allant jusqu'à 6 V vs. Li^+/Li [35,38].

d) Un électrolyte en couche mince : le LiPON

Les $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ ou LiPON sont des verres conducteurs ioniques obtenus généralement par pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sous atmosphère d'azote. Cette famille de matériau a été introduite par Bates au milieu des années 1990 [39-41], et présente une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Du fait de cette très faible conductivité ionique, ce matériau, préparé uniquement par méthodes PVD (Physical Vapor Deposition, comme la pulvérisation cathodique) ne peut être utilisé que dans des cellules en couche mince pour des applications en batterie. Sa stabilité vis-à-vis du lithium métal et sa large fenêtre de stabilité électrochimique (de 0 V à 5,4 V vs. Li^+/Li [42]) en font un électrolyte de choix, contribuant largement au développement industriel des microbatteries tout-solide.

2. Les électrolytes sulfures

Après avoir vu les électrolytes oxydes, nous allons présenter dans cette partie les principaux électrolytes sulfures qui ont été étudiés.

a) Les verres dérivés de $\text{M}_x\text{S}_y\text{-Li}_2\text{S}$ ($\text{M} = \text{P, Si, Ge, B}$)

Il existe différentes théories afin d'expliquer le phénomène de diffusion des ions alcalins dans un électrolyte vitreux [43-45]. Le modèle de l'électrolyte faible, développé par Ravaine et Souquet à la fin des années 1970 [44], considère le formateur de réseau (ici M_xS_y) comme un solvant et le modificateur de réseau (ici Li_2S) comme le soluté. La conductivité est alors liée à la constante de réaction de dissociation $\text{A}_2\text{X} \rightarrow \text{A}^+ + \text{AX}^-$ ($\text{A} = \text{alcalin}$, $\text{X} = \text{O, S}$) : pour améliorer la conductivité il faut augmenter la constante de réaction de dissociation en augmentant la constante diélectrique du réseau vitreux. Ceci peut être obtenu en choisissant des atomes plus polarisables. C'est en partant de cette idée que les premiers électrolytes vitreux à base sulfure ($\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ [46]) ont été préparés dès la fin des années 1970, face à des électrolytes vitreux oxydes plus mauvais conducteurs ioniques ($\sim 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$) [45].

Les premiers conducteurs ioniques du lithium intéressants à avoir été étudiés dès les années 1980 sont les verres sulfures $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ [47,48], $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ [49] et $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ [50,51]. En plus du

taux de modificateur de réseau (Li_2S), les principaux effets à avoir été étudiés sont l'effet du dopant et celui des formateurs mixtes.

En incorporant un dopant, tel que LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), une augmentation de la conductivité est observée, la plupart du temps par apport d'ions mobiles. Ainsi les verres ternaires $\text{M}_x\text{S}_y\text{-Li}_2\text{S-LiX}$ sont les premiers électrolytes sulfures à présenter des conductivités ioniques intéressantes à température ambiante ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) pouvant concurrencer les électrolytes liquides. Ils présentent aussi des fenêtres de stabilité électrochimique intéressantes (voir **Tableau II-1**). Il est à noter que, contrairement aux études plus récentes, l'évaluation de la stabilité électrochimique des verres se faisait par voltammétrie cyclique à trois électrodes (nous reviendrons sur cette méthode par la suite). Toutes ces propriétés ont permis l'avènement des premiers concepts de batteries tout-solide au lithium dès les années 1980, avant même la commercialisation de la première batterie Li-ion par Sony qui résoudra le problème de stabilité vis-à-vis du lithium en remplaçant ce dernier par le graphite. Au contact de ce dernier, la SEI évoquée plus haut se forme, stabilisant l'électrode négative.

| Verres | σ_i à 25°C (S.cm^{-1}) | Ea (eV) | Stabilité électrochimique (V vs. Li^+/Li) | Références |
|---|---|---------|--|------------|
| $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ | 10^{-4} | 0,4 | 0-2,9 [48] 0-6 [52] | [48,52] |
| $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ | 10^{-3} | 0,31 | 0-2,6 | [48] |
| $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ | 5×10^{-4} | 0,25 | 0-6 | [52] |
| $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ | $1,8 \times 10^{-3}$ | 0,28 | | [53] |
| $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ | 7×10^{-4} | 0,36 | 0-6 | [52] |
| $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,34 | | [54] |
| $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ | $1,5 \times 10^{-4}$ | 0,34 | 0-4 | [49,55] |
| $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ | $1,2 \times 10^{-4}$ | 0,47 | 0-4 | [55] |
| $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ | $2,5 \times 10^{-4}$ | 0,38 | | [50] |
| $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ | $1,7 \times 10^{-3}$ | 0,32 | 0-4,5 | [51] |

Tableau II-1 : Propriétés de différents verres sulfures dérivés de $\text{M}_x\text{S}_y\text{-Li}_2\text{S}$

Un autre objet d'étude concerne l'utilisation de deux formateurs de réseaux M_xS_y . Afin d'améliorer la stabilité des verres dérivés de $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ face au lithium, Kennedy a décidé d'utiliser en plus un deuxième formateur de réseau. Il a remarqué qu'en utilisant le verre $0,14\text{SiS}_2\text{-}0,09\text{P}_2\text{S}_5\text{-}0,47\text{Li}_2\text{S}\text{-}0,30\text{LiI}$, l'impédance d'une cellule Li/électrolyte/Li reste stable au

bout de 30 heures, au contraire d'un verre $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ pour lequel l'impédance est multipliée par quatre pour le même intervalle de temps [54]. De plus, il est bien documenté que l'utilisation de formateurs de réseaux mixtes améliore la conductivité ionique des électrolytes vitreux [45,56].

b) Les vitrocéramiques $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$

Les études des vitrocéramiques $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ sont principalement dominées par celles du groupe de Minami, Tatsumisago et Hayashi. L'étude des verres $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$, basée sur les études de Mercier dans les années 1980 [47,48], a mis en évidence une augmentation de la conductivité lors de l'étude en fonction de la température : la conductivité mesurée lors du refroidissement est plus élevée que celle mesurée lors du chauffage [57]. Cette augmentation de la conductivité est liée à la cristallisation d'une phase « superconductrice ».

Les vitrocéramiques $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ sont préparées à partir d'une phase vitreuse $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ en proportion 25-75, 30-70 ou 20-80 dans laquelle la phase cristallisée $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ est formée après traitement thermique. La phase $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ fut pour la première fois observée par l'équipe d'Hayashi en 2003 [57] puis caractérisée structuralement en 2007 [58]. La structure triclinique de $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ est composée de lithium mobiles, ainsi que de tétraèdres PS_4 isolés et de polyèdres P_2S_6 eux aussi isolés (**Figure II.5**). Aucune étude expérimentale n'existe à ce jour sur la phase cristallisée $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ seule et ses propriétés de conduction. Seules des études sur la vitrocéramique ont été menées.

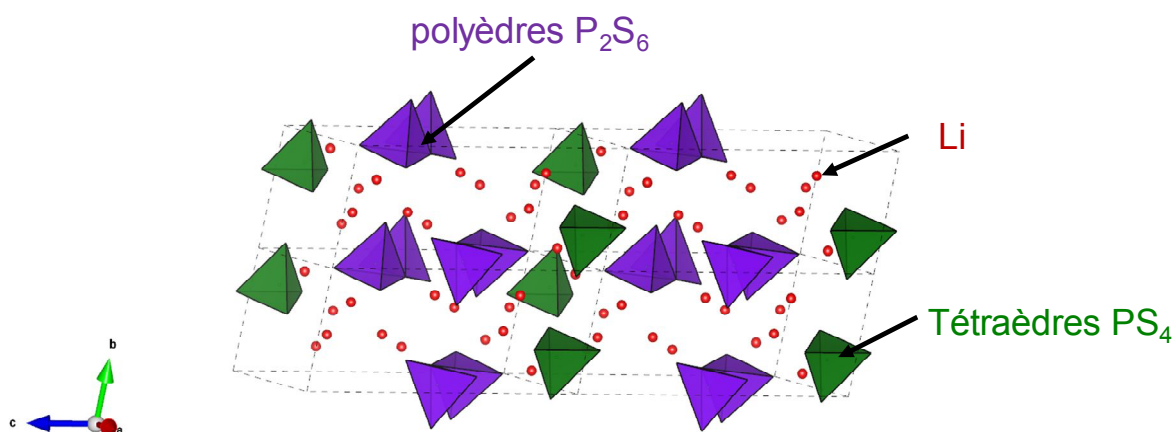


Figure II.5 : Structure cristalline de $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

L'obtention de la poudre vitreuse de P_2S_5 - Li_2S peut se faire par broyage mécanique (planétaire ou SPEX) [57], ou par trempe [59].

Le traitement thermique, qui permet la cristallisation de $Li_7P_3S_{11}$, ainsi que les paramètres de broyage agissent sur la conduction ionique de la vitrocéramique [57]. De plus, l'ajout de GeS_2 [60], P_2S_3 [61] ou P_2O_5 [61,62] permet une augmentation de la conductivité ionique du matériau, ainsi que de la fenêtre de stabilité électrochimique. Par contre l'ajout de LiI ne permet pas d'obtenir une amélioration de la conductivité avec la cristallisation d'impureté. Le **Tableau II-2** résume les principaux résultats sur les vitrocéramiques dans le système P_2S_5 - Li_2S .

| Amorphisation | Systèmes | Traitement thermique | σ_i à 25°C (S.cm ⁻¹) | Références |
|---|---------------------------------------|--------------------------|---|------------|
| Broyage planétaire Al_2O_3 (10 billes) | $20P_2S_5$ - $80Li_2S$ | 240°C | $7,2 \cdot 10^{-4}$ | [57] |
| | $19P_2S_5$ - $80Li_2S$ - $1P_2O_5$ | 240°C | $7,2 \cdot 10^{-4}$ | [62] |
| | $30P_2S_5$ - $70Li_2S$ | 240°C / 2h | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | [63] |
| Trempe après fusion 750°C | $30P_2S_5$ - $70Li_2S$ | 360°C/1h | $4,1 \cdot 10^{-3}$ | [59] |
| | $27P_2S_5$ - $70Li_2S$ - $3P_2O_5$ | 360°C/1h | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | [64] |
| Broyage planétaire ZrO_2 (500 billes) | $29P_2S_5$ - $70Li_2S$ - P_2S_3 | Au dessus de T_c | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | [61] |
| | $27P_2S_5$ - $70Li_2S$ - $3P_2O_5$ | | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | [61] |
| | $98(30P_2S_5$ - $70Li_2S)$ - $2GeS_2$ | 290°C/1h | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | [60] |
| | $30P_2S_5$ - $61Li_2S$ - $9LiI$ | non précisé (> 220°C) | 10^{-6} | [65] |

Tableau II-2 : Propriétés de vitrocéramiques P_2S_5 - Li_2S

Récemment, Seino, en partenariat avec le groupe d'Hayashi et Tatsumisago, a étudié l'influence des joints de grains dans les vitrocéramiques P_2S_5 - Li_2S . Ils ont pu mettre en évidence que la conductivité du matériau pouvait atteindre $1,7 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ à température ambiante, en cristallisant $Li_7P_3S_{11}$ directement dans une pastille d'amorphe. Des mesures à basses températures ont pu montrer que l'impédance de pastilles simplement pressées à froid était limitée par la contribution des joints de grains, même s'ils ne sont pas séparables expérimentalement de la contribution du « bulk » à température ambiante [66].

c) Les électrolytes de structure argyrodite

L'argyrodite Ag_8GeS_6 a été pour la première fois découverte par Clemens Winkler en 1886 dans des minéraux de mines de Himmelfürst en Allemagne. Ce composé argenté donnera son nom à la famille de matériaux (du grec ἀργυρώδης, qui signifie « qui contient de l'argent » [67]), dont l'étude a été initiée à la fin des années 1970 par Kuhs [68]. Ils peuvent être décrits selon la formule suivante :

$$A_{\frac{12-n-x}{m}}^{m+} B^{n+} Y_{6-x}^{2-} X_x$$

Où $A = \text{Cu, Ag, Li}$
 $B = \text{Ge, Si, Al, P}$
 $Y = \text{O, S, Se, Te}$
 $X = \text{Cl, Br, I}$

En 2008, Deiseroth prépare les premières argyrodites au lithium $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), pour lesquelles les mesures de relaxation par RMN du ^7Li suggèrent des mobilités pour le lithium équivalentes à celles des électrolytes liquides utilisés en batterie Li-ion [69]. La structure de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ est présentée à la **Figure II.6**. Cette structure correspond à une maille cubique face centrée avec les ions chlore à l'origine. Les phosphore des tétraèdres PS_4 occupent tous les sites octaédriques PCl_6 et les ions S^{2-} occupent la moitié des sites tétraédriques formés par les ions chlore.

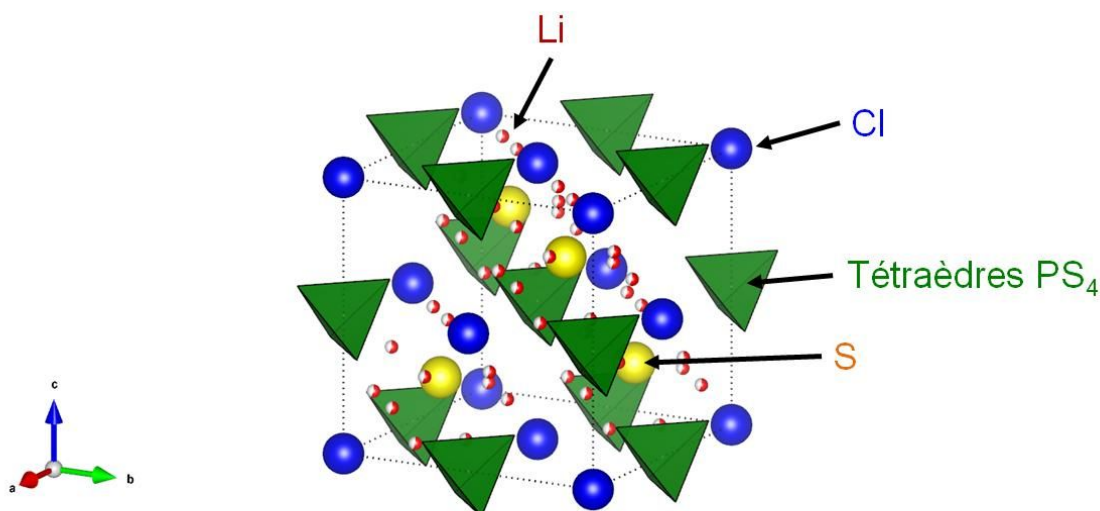


Figure II.6 : Structure cristalline de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

La conductivité ionique des $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, déduite à partir de la conductivité totale (ionique et électronique) et de la conductivité électronique, est de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [70]. Les mesures d'impédance effectuées ne permettent pas de séparer la contribution des grains et joints de grains dans l'impédance du matériau [71], expliquant des conductivités mesurées de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$.

En 2012, Rao *et al.* ont préparé des vitrocéramiques $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ avec des grains d'environ 100 nm par broyage planétaire puis traitement thermique [72]. Ces matériaux présentent alors des conductivités de l'ordre de $7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$. La conductivité mesurée pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ est de l'ordre de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Cet écart s'explique par une différence structurale entre ces matériaux : dans le cas des composés au brome et au chlore, les sites occupés par S^{2-} et les halogènes X^- , sont en fait des sites mixtes S^{2-}/X^- . Ceci entraîne une délocalisation des charges plus importante facilitant la mobilité des ions lithium [73]. Dans le cas des composés à l'iode, il n'y a pas de sites mixtes soufre/halogène expliquant la pauvre conductivité de ces composés.

Dans le même temps, Boulineau *et al.* ont préparé des vitrocéramiques $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ par mécanosynthèse : par simple broyage mécanique des précurseurs, des cristallites de la phase argyrodite sont formés dans une matrice amorphe. Les composés obtenus présentent des conductivités intéressantes à température ambiante, de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les composés au brome et au chlore, ainsi que des fenêtres de stabilité électrochimique intéressantes (0 à 7 V), permettant l'assemblage d'une cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{LiCoO}_2$ [74].

Parmi les meilleurs conducteurs ioniques des ions lithium, il faut évidemment citer les matériaux du système Li-M-P-S ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Les deux variétés structurales connues thio-LiSICON et LGPS présentent des conductivités ioniques globales à température ambiante de l'ordre $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement. Nous reviendrons plus en détail dans la section III de cette partie sur ces matériaux au centre de nos travaux.

B/ Les différentes batteries tout-solide

Il est possible de distinguer deux types de batteries tout-solide : les microbatteries tout-solide, qui est la technologie tout-solide la plus aboutie (début de production industrielle), et les batteries tout-solide massives, encore au stade de la recherche.

1. Les microbatteries tout-solide

Les cellules de microbatteries au lithium se caractérisent par un empilement de couches minces de la positive, l'électrolyte et la négative (généralement du lithium) et une couche de protection. Les dimensions des cellules ne dépassent pas $15\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (**Figure II.7**). Ainsi, en plus des caractéristiques présentées en I-C/, l'électrolyte solide utilisé doit pouvoir être déposé sous forme de couche mince. De par leur épaisseur (et donc la quantité de matériaux actifs), la capacité et l'énergie stockées par les microbatteries par unité de surface est faible ($100\text{-}200\text{ }\mu\text{A.h.cm}^{-2}$). Ainsi, le principal secteur cible de ces batteries est la microélectronique, avec des applications telles que le remplacement des piles pour horloges internes ou des cartes RFID. C'est également leur faible épaisseur (et donc leur faible capacité surfacique) qui leur permet de résister aux changements de volume qui se produisent inévitablement aux interfaces entre l'électrolyte et les matériaux d'électrodes.

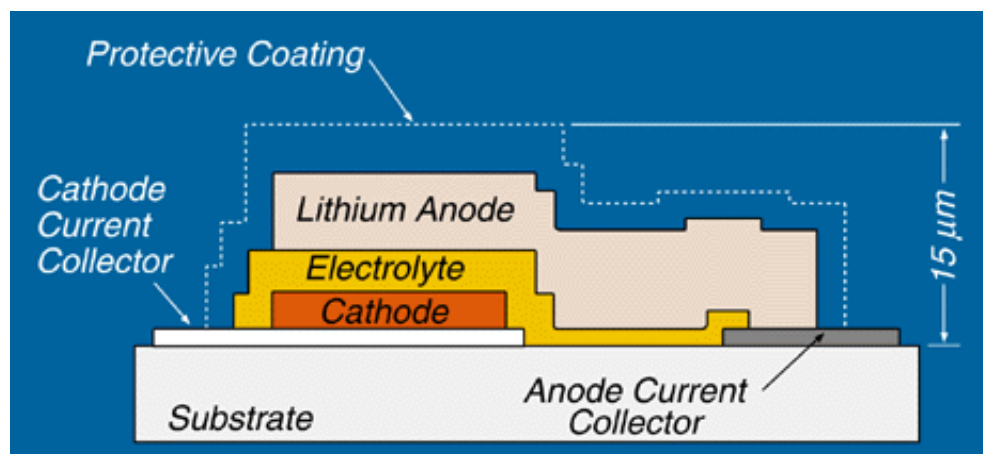


Figure II.7 : Schéma d'une cellule de microbatteries [75]

Dès la fin des années 1960, Liang propose la première cellule de microbatterie AgI/LiI/Li utilisant l'iodure de lithium comme électrolyte solide, et le lithium comme négative [76,77]. Il s'agit là d'une cellule pour microbatteries primaires non rechargeables (piles). Avec une tension de 2,1 V, cette pile souffre cependant de problèmes d'autodécharge en raison de la migration des ions argent à travers l'électrolyte.

Par la suite, les premières véritables microbatteries secondaires (i.e. accumulateurs) utilisant comme positive un matériau d'insertion sont apparues. Au début des années 1980, Kanehori *et al.* [78] ont développé une cellule tout-solide pouvant effectuer 2000 cycles à base

de TiS_2 comme matériau de positive et le LiSICON $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ comme électrolyte face à du lithium comme négative.

Compte tenu de ses propriétés intéressantes comme électrolyte en couche mince, la découverte du LiPON a permis d'accélérer le développement des microbatteries. Ainsi plusieurs matériaux de positive de haut potentiel, tel que LiCoO_2 , ont pu être assemblés en cellule couche mince avec des performances très intéressantes et notamment une cyclabilité meilleure que celles des cellules de batteries Li-ion classiques (environ 10000 cycles) [79]. Ces propriétés intéressantes font qu'aujourd'hui les microbatteries commencent à avoir une utilisation dans certains systèmes de notre vie quotidienne : récemment STMicroelectronics a développé une montre équipée d'une microbatterie [80].

Aujourd'hui l'un des freins au développement des microbatteries concerne la négative au lithium : le procédé de connectique utilisé, dit « solder reflow », impose une température de 260°C pour intégrer la batterie à des composants électroniques. La température de fusion du lithium (180°C) ne permet donc pas de l'utiliser comme négative pour ces applications. Ainsi d'autres négatives ont été étudiées, notamment le silicium. Les études montrent que, contrairement aux études sur des cellules de batteries Li-ion classique, le silicium présente une bonne cyclabilité (1500 cycles) [81].

2. Les batteries tout-solide massives

Contrairement aux microbatteries, produites aujourd'hui de manière industrielle, les batteries tout-solide massives en sont encore au stade de la recherche, voire du développement (précisons à nouveau ici que nous excluons les batteries lithium métal / polymère du champ des batteries tout-solide).

Nous présenterons ici les deux types d'assemblage de batteries tout-solide massives : les cellules pressées à froid qui sont généralement utilisées avec des électrolytes sulfures, et les cellules fabriquées par SPS utilisées avec des électrolytes NaSICON.

a) Les cellules pressées à froid

Les premières cellules de batteries tout-solide massives ont été développées dès les années 1980. Ribes *et al.* rapportent dès 1982 une cellule tout-solide utilisant le verre $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ comme électrolyte solide [55], et FeS_2 ou TiS_2 comme électrodes positives et du lithium ou un alliage lithium-aluminium comme négative. En 1984, Ménétrier *et al.* rapportent l'étude d'une cellule utilisant du TiS_2 comme positive et un alliage lithium-aluminium comme négative ainsi que $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ comme électrolyte [82]. Dans les deux cas, les cellules sont un assemblage sous pression d'une positive, de l'électrolyte et de la négative. Ces deux études mettent en évidence la nécessité d'utiliser une électrode composite, mélange d'électrolyte et de matériaux actif, comme positive afin d'assurer une meilleure interface électrolyte-matériau actif. De plus, l'utilisation d'un alliage lithium-aluminium semble plus intéressante comme négative que le lithium, notamment de par ses propriétés mécaniques. Cependant, les performances de ces cellules restent extrêmement limitées.

A la fin des années 1990, l'équipe de Tatsumisago développe des cellules tout-solide en utilisant $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ comme électrolyte. En plus de l'utilisation d'une composite comme positive et d'un alliage de lithium (lithium indium), la cellule est maintenue sous pression pendant le cyclage par un système de vis [83]. Cette cellule est la base des cellules dites « pressées à froid ». Elles peuvent être décrites comme suit (**Figure II.8**) :

- Dans une matrice isolante, un assemblage d'une électrode positive composite, de l'électrolyte et de la négative (lithium, indium, alliage, composite) se fait par pressage à froid.
- Un système de vis permet de maintenir la pression pendant le cyclage.

L'électrode composite utilisée comprend, en plus du matériau actif et de l'électrolyte, un carbone qui apporte une conduction électronique supplémentaire dans l'électrode. Mizuno *et al.* ont étudié plusieurs types de carbone comme additifs dans les cellules tout-solide utilisant la vitrocéramique $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ comme électrolyte. Les meilleurs résultats en cyclage ont été obtenus avec les fibres de carbones VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) [84].

L'électrode négative généralement utilisée est soit un alliage lithium-indium soit une électrode d'indium, qui formera l'alliage avec le lithium pendant le cyclage. Ces électrodes sont préférées au lithium comme négative alors que dans beaucoup de cas [83,85], les électrolytes sont présentés comme stables vis-à-vis du lithium. Jusqu'à ce jour, aucune explication n'a été donnée sur ce choix. Il pourrait être dû aux propriétés mécaniques (plasticité favorisant le maintien du

contact interfacial, en particulier sous l'effet de la pression appliquée) et/ou électrochimiques (potentiel supérieur à celui de Li/Li⁺) de la négative.

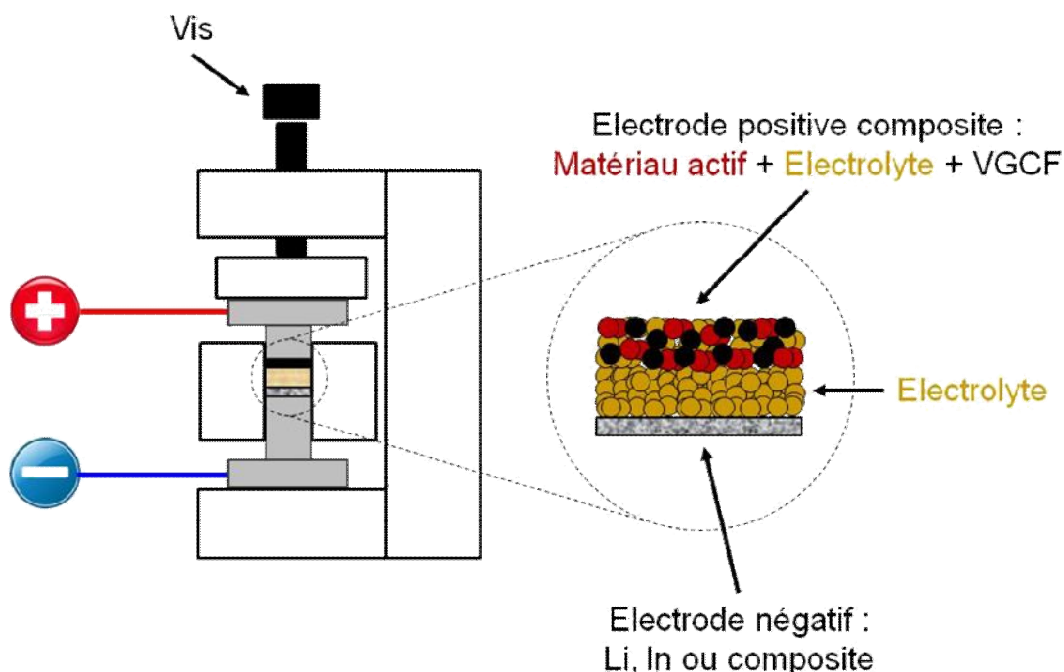


Figure II.8 : Schéma d'une cellule tout-solide pressée à froid

b) Les cellules fabriquées par SPS

Il existe très peu de rapports sur des cellules de batteries tout-solide massives utilisant des électrolytes oxydes tels que les NaSICON ou les grenats, l'un des principaux problèmes résidant dans l'impédance de l'électrolyte, et notamment la partie liée aux joints de grains. Celle-ci va engendrer des problèmes de conduction ionique, aux interfaces entre les grains d'électrolyte mais aussi entre électrolyte et matériaux d'électrodes. Comme vu précédemment, un moyen de réduire la contribution aux joints de grains de l'électrolyte est d'utiliser un frittage flash par SPS. Cette technique peut aussi être utilisée afin d'assembler des cellules tout-solide utilisant des électrolytes oxydes. Dans ce type de configuration, le cyclage s'effectue à haute température, compte tenu de la conductivité globale des électrolytes oxydes.

En 2011, Aboulaich *et al.* rapportent les premières cellules Li-ion assemblées par SPS. Dans un premier temps, ils ont étudié la cellule symétrique $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Le cyclage à haute température (80°C) montre un comportement similaire à celui obtenu en électrolyte liquide à température ambiante à C/10 (**Figure II.9**). Une capacité réversible de 80 mA.h.g⁻¹ pour un cyclage à C/40 [29,86].

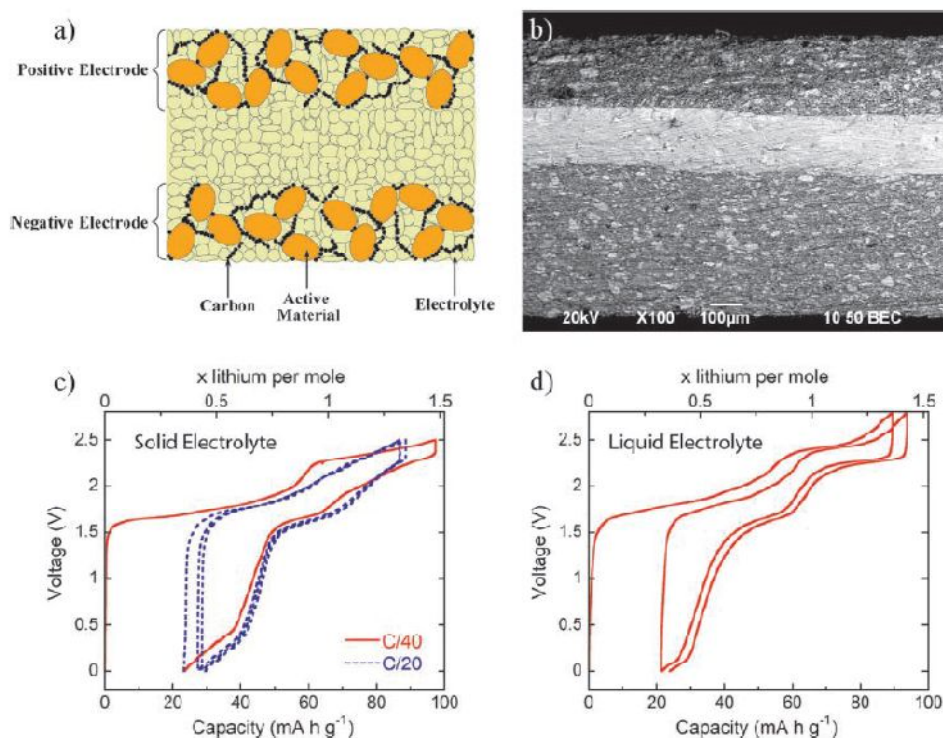


Figure II.9 : a) Schéma de la cellule $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
 b) Image MEB de la coupe de la cellule c) courbes de cyclage de la cellule à 80°C
 d) courbes de cyclage en électrolyte liquide du $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante à C/10 [86]

Aboulaich *et al.* ont aussi assemblé une cellule $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Un cyclage sur la capacité théorique de la positive a pu se faire à 120°C avec un régime d'un lithium en 20 heures. Une perte de la capacité pendant le cyclage est observée. Elle est dû aux propriétés de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ en tant que négative, puisque que cette perte de capacité est aussi observée avec un électrolyte liquide, et non à l'assemblage par SPS [86].

C/ Vers la commercialisation de batteries tout-solide massives ?

Le tout-solide est aujourd'hui selon plusieurs analystes la technologie qui connaîtra le plus grand développement dans les années futures. Selon Lux Research, une société conseil dans les technologies, le tout-solide devrait même dépasser le Li-ion classique aux environs de 2030, grâce une forte utilisation dans le domaine de l'électronique portable (**Figure II.10**) [87].

Aujourd'hui l'engouement est important et plusieurs sociétés se sont lancées dans la course au tout-solide.

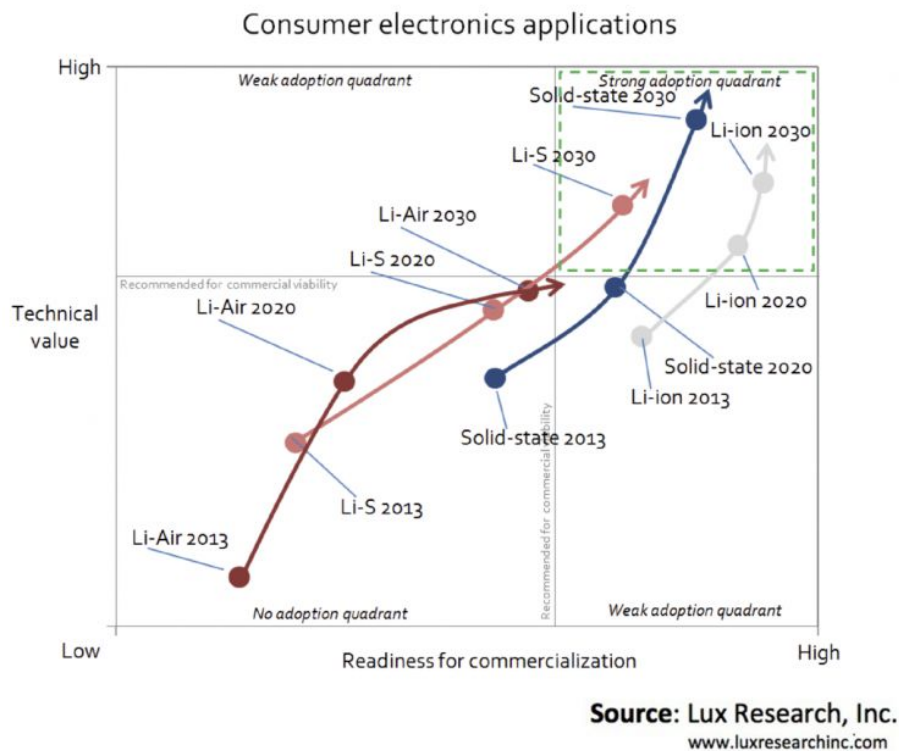


Figure II.10 : Perspective sur le développement des technologies au lithium pour le stockage de l'énergie électrique [87]

Toyota est peut-être l'industriel qui travaille depuis le plus longtemps sur la technologie tout-solide. C'est en partenariat avec Toyota que Kanno publie le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ avec une conductivité $1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ sur lequel nous reviendrons plus tard. Par la suite, Kato de chez Toyota publie sur une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En 2012, Toyota présente un prototype de batterie tout-solide utilisant $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (7 cellules de 4 V – 28 V) [88] et faisant fonctionner une trottinette. Après la publication de Kato *et al.* en 2012 [89], aucun autre article n'a été publié par Toyota présentant les performances des batteries tout-solide avec le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Récemment Toyota a annoncé la mise sur le marché des premières batteries tout-solide dès 2020 [90].

Une autre société qui travaille aussi sur les batteries tout-solide est Planar Energy. Cette société basée à Orlando développe une technologie « roll to roll » appelée SPEED (Streaming Protocol for Electroless Electrochemical Deposition) permettant l'assemblage la batterie tout-solide à moindre coût. En 2012, ils présentent des résultats de batteries tout-solide utilisant un thio-LiSICON comme électrolyte et surtout de batteries dites « hybrides » (assemblage électrolytes solides et électrolytes liquides) avec du LiCoO_2 comme matériau de positive et du

lithium comme négative [91]. Depuis cette publication, aucun autre résultat n'a été présenté par cette société.

Tout récemment, en mars 2015, Volkswagen acquiert 5% des parts de Quantumscape, leur permettant de pouvoir bénéficier de leurs technologies dans leurs futures voitures électriques [92]. Le flou est total autour de cette société et de leurs technologies. D'après leurs brevets, Quantumscape travaillerait sur deux types de technologies. Cette start-up issue de l'université de Stanford travaillerait sur des « All-Electron Batteries », pour lesquelles le transport de charge dans l'électrolyte se ferait via des électrons et non par des ions lithium (les couples d'oxydoréduction seraient des couples électron/trou) [93]. L'autre technologie sur laquelle la société travaillerait serait des batteries tout-solide, utilisant des électrolytes de structure antipérovskite, présentant cependant de très faibles conductivités ioniques à température ambiante ($10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) [94].

En août 2014, la société Sakti3, basée à Ann Arbor (Michigan – Etats Unis) annonce avoir produit une batterie tout-solide dont la densité d'énergie volumique est de 110 W.L^{-1} , ce qui est le double de celle des batteries Li-ion classique. Ceci signifie selon eux « Une montre connectée avec une autonomie de 9 heures au lieu de 3heures 30, ou une Tesla Model S qui pourrait parcourir 480 miles (772 km) au lieu de 265 miles (427 km) » [95]. Aucune information n'est donnée sur l'électrolyte solide utilisé, les brevets déposés par la société ne présentant que des exemples utilisant du LiPON comme électrolyte, mettant en évidence le type de technologie utilisé : le dépôt en couche mince [96]. Par ailleurs, aucune courbe de cyclage de leurs batteries tout-solide n'a été publiée. Sakti3 est une start up fondée en 2008 qui cherche à développer une méthode de production de batteries à moindres coûts, en s'inspirant de ce qui a été fait dans le domaine de l'industrie électronique pour les dépôts en couche mince. Pour ce faire, leurs études se basent essentiellement sur la modélisation informatique, afin d'améliorer les performances de leurs batteries. Plusieurs grands groupes sont intéressés par cette technologie, ce qui a permis à Sakti3 de lever plus de 100 millions de dollars de fond, provenant notamment de General Motors ou bien encore Dyson [97]. Malheureusement il n'existe aucune publication des performances de ces batteries.

Ainsi plusieurs sociétés cherchent à développer la batterie tout-solide de demain qui doit concurrencer les batteries Li-ion actuelles. Hormis plusieurs annonces, très peu de résultats sont publiés. Depuis le lancement de la première batterie Li-ion par Sony, plusieurs sociétés ont annoncé des avancements « majeurs », voir « révolutionnaires » dans la technologie Li-ion, sans que rien ne voit le jour. Ainsi les batteries tout-solide massives sont encore au stade de la recherche industrielle et universitaire. En attendant le développement industriel ?

III- Les électrolytes du système Li-M-P-S (M = Si, Ge, Sn)

En 2001, Kanno propose de remplacer l'oxygène des LiSICON $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ (voir II-A/1.b)) par un ion plus polarisable qu'est le soufre, s'inspirant des travaux sur les verres sulfure $\text{M}_x\text{S}_y\text{-Li}_2\text{S}$ (voir II-A/2. a)) [6]. Depuis, l'étude de Kanno du système Li-M-P-S a donné naissance à deux familles de matériaux : les thio-LiSICON $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, et les $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ de structure dite LGPS.

A/ Les thio-LiSICON $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$

Des deux familles de matériaux du système Li-M-P-S, celle des thio-LiSICON est la première étudiée historiquement, avec notamment $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ par laquelle Kanno introduit cette famille de matériaux en 2001 [6]. A l'instar des LiSICON (oxydes), il s'agit, théoriquement, de la solution solide $\text{Li}_4\text{MS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ de structure $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. La **Figure III.1** représente une comparaison entre les conductivités des LiSICON et des thio-LiSICON. Nous présenterons dans cette partie une revue des différentes études sur les thio-LiSICON, en commençant par les matériaux de composition limite de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$: Li_4MS_4 ($x = 0$) et Li_3PS_4 ($x = 1$).

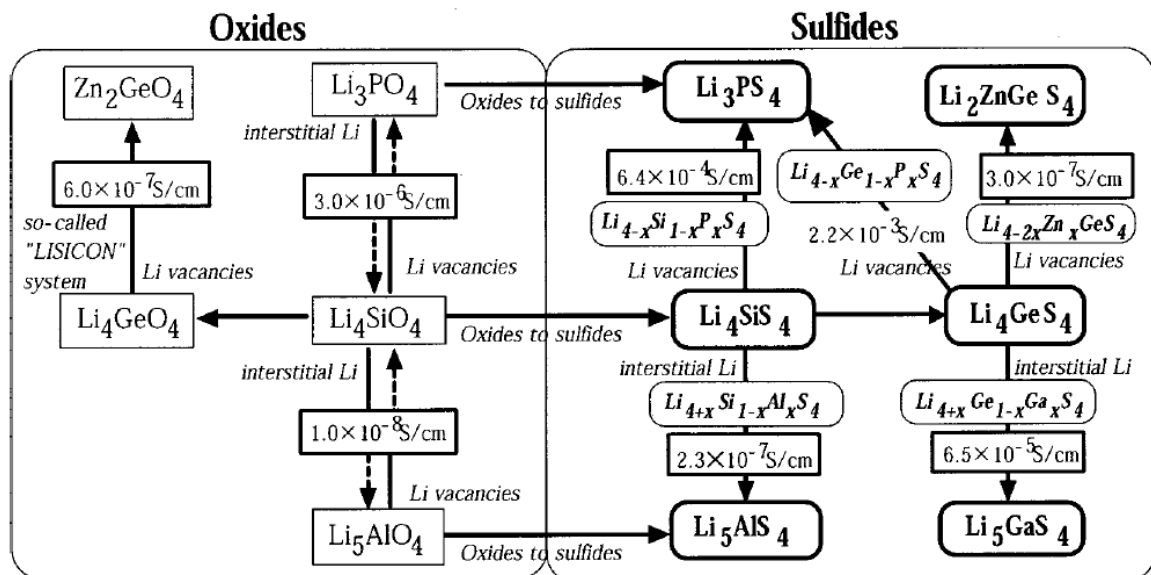


Figure III.1 : Comparaison des propriétés de conduction ionique entre LiSICON et thio-LiSICON [6]

1. Les composés Li_4MS_4 ($x = 0$, $\text{M}=\text{Si}$, Ge , Sn)

Li_4GeS_4 est le premier Li_4MS_4 à avoir été étudié. En 2002, Murayama *et al.* résolvent par diffraction des neutrons et affinement Rietveld la structure de Li_4GeS_4 et confirment la structure obtenue par diffraction des rayons X par Kanno en 2000 [98]] : Li_4GeS_4 est de structure de type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (groupe d'espace $Pnma$, $a = 14,0658(2) \text{ \AA}$, $b = 7,78102(15) \text{ \AA}$, $c = 6,14970(10) \text{ \AA}$), comme le montre la **Figure III.2** avec une structure orthorhombique et des tétraèdres GeS_4 « up » et « down » formant des réseaux « up » et « down » en zig-zag, ainsi que des lithium mobiles [99]. La conductivité ionique de ce matériau est mesurée à $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante [98].

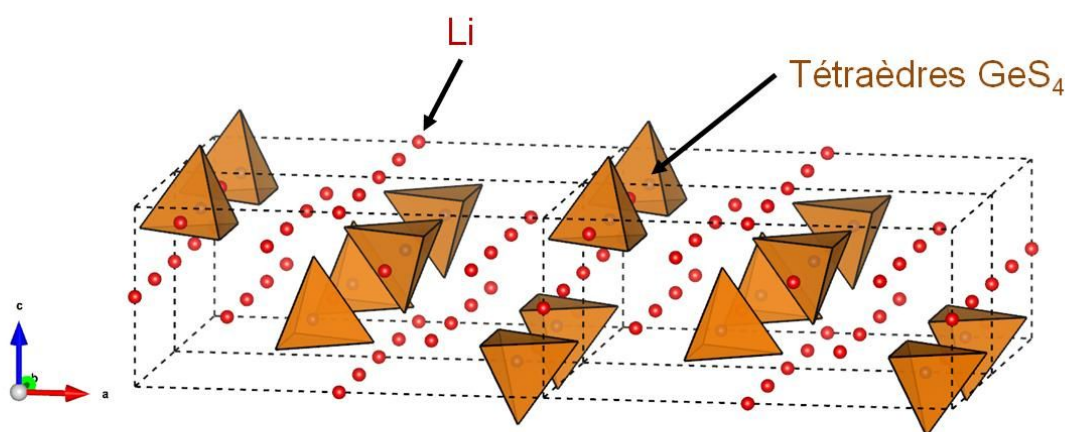


Figure III.2 : Structure cristalline de Li_4GeS_4

Par la suite Murayama *et al.* [100], dans l'étude de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, résolvent la structure de Li_4SiS_4 par diffraction des rayons X. Il ne s'agit que d'une résolution partielle de la structure puisque la position des ions lithium n'est pas déterminée. Li_4SiS_4 , à l'instar de Li_4SiO_4 et contrairement à Li_4GeS_4 présente une structure monoclinique (groupe d'espace $P2_1/m$, $a = 6,8934(3) \text{ \AA}$, $b = 7,7675(3) \text{ \AA}$, $c = 6,1241(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91,225(5)^\circ$), comme le montre la **Figure III.3**. Cette structure diffère alors de celle déterminée dans les années 1980 par Huggins [101]. L'étude structurale de Huggins semblait révéler un matériau de structure type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Cependant, cette étude structurale ne s'était faite que par détermination du groupe d'espace, les positions atomiques n'ayant pas été considérées [101]. La différence entre les deux structures tient essentiellement aux réseaux des tétraèdres SiS_4 : des réseaux « up » et « down » des

tétraèdres SiS_4 en zig-zag pour la structure de type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, et des réseaux « up » et « down » des tétraèdres SiS_4 linéaire pour Li_4SiS_4 de Murayama *et al.* [100]. Ainsi, il apparaît que ce membre initial de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ présente une structure différente de celle de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, structure de base des LiSICON et thio-LiSICON. Cependant, aucune étude de la structure complète de Li_4SiS_4 , avec la position des ions lithium, n'a été faite à notre connaissance. La conductivité ionique du matériau à température ambiante est de $1,5 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ [100].

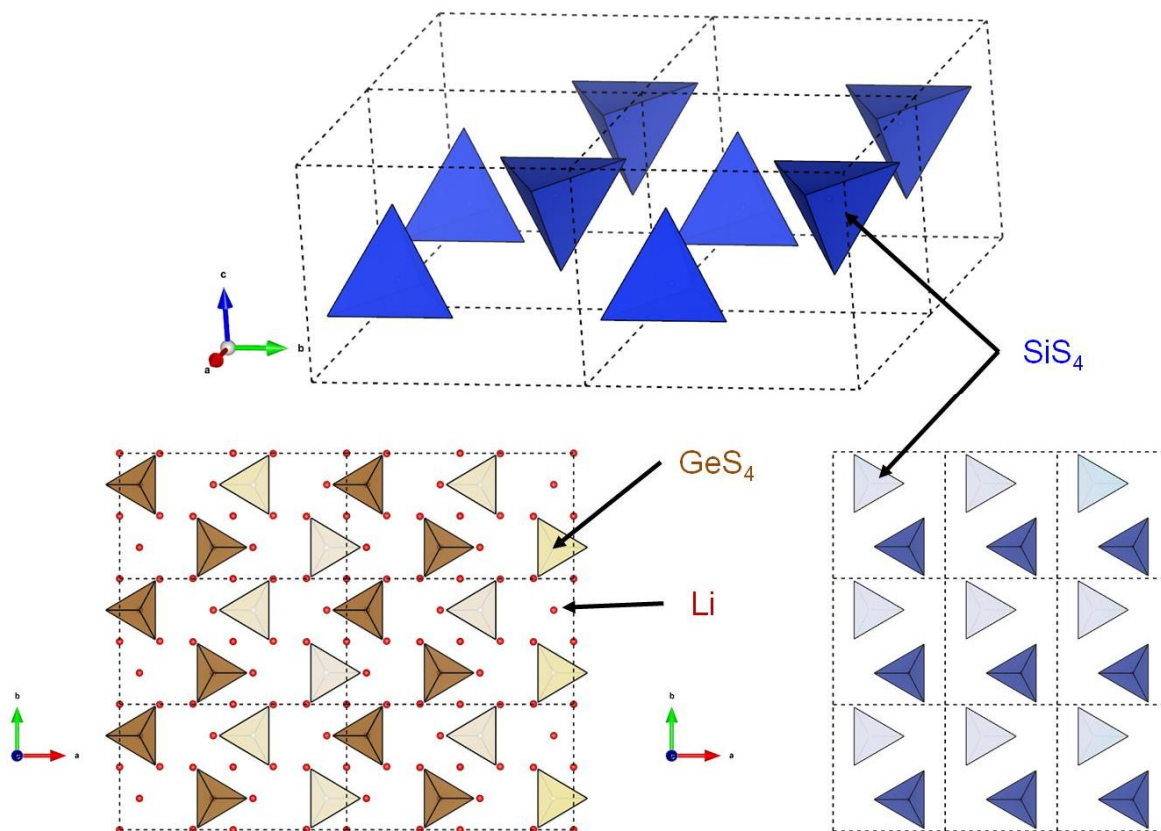


Figure III.3 : Structure cristalline de Li_4SiS_4 (haut)

Comparaison de l'agencement des tétraèdres entre Li_4GeS_4 (structure type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) et Li_4SiS_4 (bas)

L'étude de Li_4SnS_4 est beaucoup plus récente que celles des deux autres Li_4MS_4 , avec une première publication sur ce matériau en 2012 par Kaib *et al.* [102]. La résolution structurale par diffraction sur monocristal révèle que le matériau présente, à l'instar de Li_4GeS_4 , une structure orthorhombique de type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (groupe d'espace $Pnma$, $a = 13,812(3) \text{ \AA}$, $b = 7,9624(16) \text{ \AA}$, $c = 6,3670(13) \text{ \AA}$). Parmi tous les matériaux de formule Li_4MS_4 , Li_4SnS_4 présente aussi la meilleure conductivité ionique de $7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante [102].

2. Les composés de formule Li_3PS_4 ($x = 1$)

L'autre membre final de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ est Li_3PS_4 . Ce matériau a été étudié très tôt dans les années 1980 par l'équipe de Mercier [47]. Alors qu'ils étudient les verres sulfures $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$, Mercier *et al.* mettent en évidence que le matériau de composition Li_3PS_4 (0,25 P_2S_5 -0,75 Li_2S) existe sous forme cristalline. Ils déterminent alors la structure de ce matériau par diffraction des rayons X sur monocristal [103]. Li_3PS_4 présente donc une structure orthorhombique de type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ comme présenté précédemment (groupe d'espace $Pnma$, $a = 13,006(3) \text{ \AA}$, $b = 8,015(2) \text{ \AA}$, $c = 6,101(2) \text{ \AA}$). C'est sur la base de cette structure que Kanno et Murayama étudient les solutions solide de type thio-LiSICON [6,100,104], ainsi que tous les autres groupes [105].

En 2011, l'équipe de Kanno met en évidence l'existence d'un polymorphisme pour Li_3PS_4 en fonction de la température, à l'instar de ce qui existe pour Li_3PO_4 [106]. Ce polymorphisme se traduit par un arrangement différent des tétraèdres PS_4 selon le polymorphe (**Figure III.4**) :

- La phase thermodynamiquement stable à l'ambiante jusqu'à 300°C est $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$, isostructural de l'oxyde $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$: tous les tétraèdres PS_4 de la maille sont dans le même sens.
- La phase thermodynamiquement stable de 300°C à 473°C est $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, isostructural de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$: il y a une succession « up » et « down » des tétraèdres PS_4 , les tétraèdres dans le même sens formant un réseau en zig-zag.
- La phase thermodynamiquement stable au-delà de 473°C est $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$, isostructural de Li_4SiS_4 : les tétraèdres PS_4 se succèdent en « up » et « down » les tétraèdres dans le même sens formant un réseau linéaire.

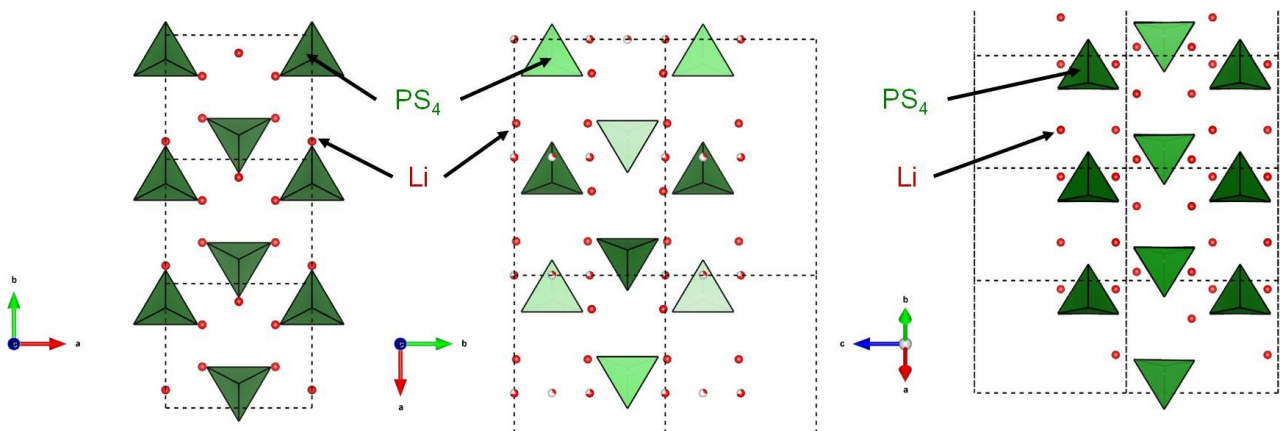


Figure III.4 : Structures cristallines de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$, de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et de $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (de gauche à droite)

Il apparaît donc que la structure du monocristal déterminé par Mercier dans les années 1980 correspond à celle de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (membre final de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$) et qui donc est instable à température ambiante [103]. Cette instabilité à température ambiante est compatible avec les résultats obtenus par calcul théorique. Ceux-ci suggèrent que $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ne peut être obtenu pur à température ambiante par voie solide à haute température [107]. La conductivité mesurée de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ est de $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, et celle de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ est de $3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 230°C [106,108].

En 2013 pourtant, Liu *et al.* préparent $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ nanoporeux à température ambiante. Ils expliquent la stabilisation de la phase β par le caractère nanoporeux du matériau : l'importante énergie de surface développée engendrerait une distorsion de maille abaissant la température de transition entre les polymorphes [109]. De plus cette nanoporosité serait la cause d'une très supérieure conductivité par rapport au bulk de $1,6 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, principalement due à la conduction en surface.

Il existe très peu d'études structurales des composés Li_3PS_4 par RMN du phosphore. En 1990, Eckert *et al.* obtiennent un déplacement chimique du phosphore dans Li_3PS_4 à 88,4 ppm. Il s'agit alors pour eux de Li_3PS_4 dont la structure avait été déterminée par Mercier *et al.* (i.e. $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) [110]. Tout récemment, Gobet *et al.* ont déterminé les déplacements chimiques du phosphore de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ nanoporeux. Ces déplacements chimiques sont de 88,2 ppm pour le phosphore dans $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et 83,9 ppm pour le phosphore dans $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. [111]. Ainsi le déplacement chimique mesuré par Eckert *et al.* [110] était celui de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et non pas celui de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

3. La solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$

Dans la famille de la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ de structure thio-LiSICON, seules les solutions solides au germanium et au silicium ont été étudiées. Il n'existe à notre connaissance aucun thio-LiSICON à l'étain.

a) Les thio-LiSICON germanium $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$

Historiquement, les thio-LiSICON germanium sont les premiers à avoir été étudiés. En 2001, Kanno présente la solution solide thio-LiSICON $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, mettant en évidence l'impact de la substitution du Ge^{4+} par du P^{5+} sur les propriétés de conduction ionique des matériaux [6].

D'un point de vue structural, Kanno propose une structure dérivée de celle des composés extrêmes de la solution solide Li_4GeS_4 -(β -?) Li_3PS_4 (i.e. type γ - Li_3PO_4), avec une sur-structure monoclinique. Cette sur-structure est différente en fonction de la composition en x dans $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (**Figure III.5**) :

- Sur-structure Type I : $a \times 3b \times 2c$ pour $0 < x \leq 0,6$
- Sur-structure Type II : $a \times 3b \times 3c$ pour $0,6 < x < 0,8$
- Sur-structure Type III : $a \times 3b \times 2c$ pour $0,8 \leq x < 1$

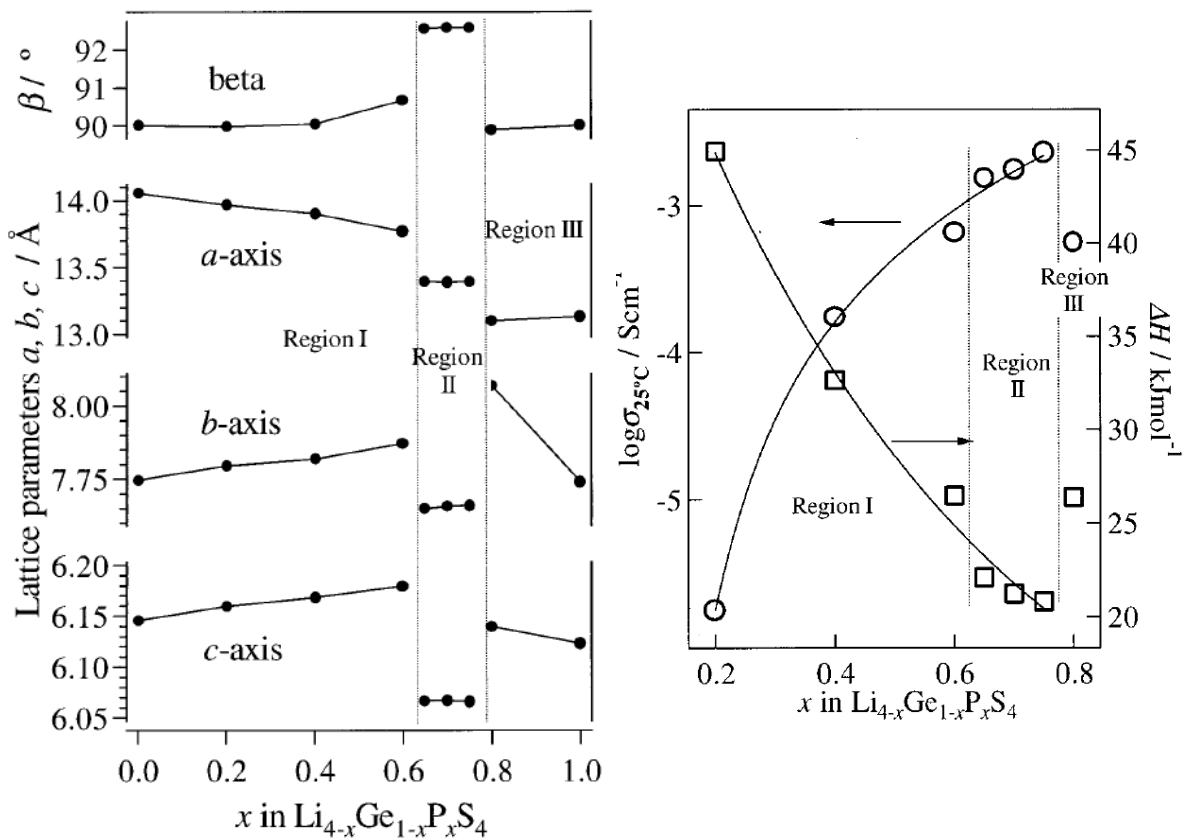


Figure III.5 : Evolution en fonction de la composition dans $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$
des paramètres de maille (gauche)
de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation (droite)[6]

Cependant cette détermination structurale s'est faite simplement en affinant les paramètres de maille bien que l'auteur parle d'affinement de type Rietveld (aucune position des atomes n'est mentionnée). De plus, comme nous l'avons vu précédemment, l'affinement de la structure de Li_3PS_4 s'est fait sur la base d'une structure $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ alors que celle-ci n'est pas stable à température ambiante. L'affinement se fonde par ailleurs sur un modèle à une phase, excluant la présence d'autres phases (nous reviendrons sur cette remarque dans la partie C traitant des phases au silicium). Il n'existe à notre connaissance aucune détermination structurale complète des thio-LiSICON germanium.

La substitution du germanium par du phosphore a une conséquence sur les propriétés de conduction ionique des thio-LiSICON germanium. Ainsi comme le montre la **Figure III.5**, le maximum de conductivité est obtenu pour $x = 0,75$ avec une conductivité ionique de $2,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante [6]. D'après les analyses par ATG d'un mélange lithium/électrolyte, le matériau serait stable vis-à-vis du lithium, la voltammétrie cyclique à deux électrodes d'une cellule $\text{Au/Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4/\text{Li}$ montrerait que le matériau est stable jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li [6].

L'assemblage de cellules tout-solide a pu être réalisé. C'est en étudiant une cellule $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4/\text{Li}$ que Kanno met en évidence l'instabilité du matériau par rapport au lithium pendant le cyclage, avec la croissance d'une phase à l'interface Li/électrolyte, augmentant ainsi la résistance totale de la cellule. Kanno propose alors de le remplacer par un alliage Li-Al, pour lequel il conclut à une interface plus stable. [112].

b) Les composés thio-LiSICON silicium de formule $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$

L'autre famille de thio-LiSICON dans la famille des Li-M-P-S est les thio-LiSICON silicium. Il existe deux principaux rapports sur cette famille de matériaux.

En 2002, Murayama *et al.* présentent la famille des thio-LiSICON silicium. Comme explicité précédemment, cette famille est une solution solide entre Li_4SiS_4 (de structure différente de celle du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) et $(\beta\text{-?})\text{Li}_3\text{PS}_4$. L'étude structurale de la solution solide s'est faite comme pour le cas des thio-LiSICON germanium, c'est-à-dire par affinement des paramètres de maille (**Figure III.6**) [6,100]. Dans ce cas précis, une seule sur-structure monoclinique $2a \times 3b \times 2c$ pour toute la gamme de composition est proposée, différente de celles observées dans le cas des thio-LiSICON germanium (**Figure III.6**) [100].

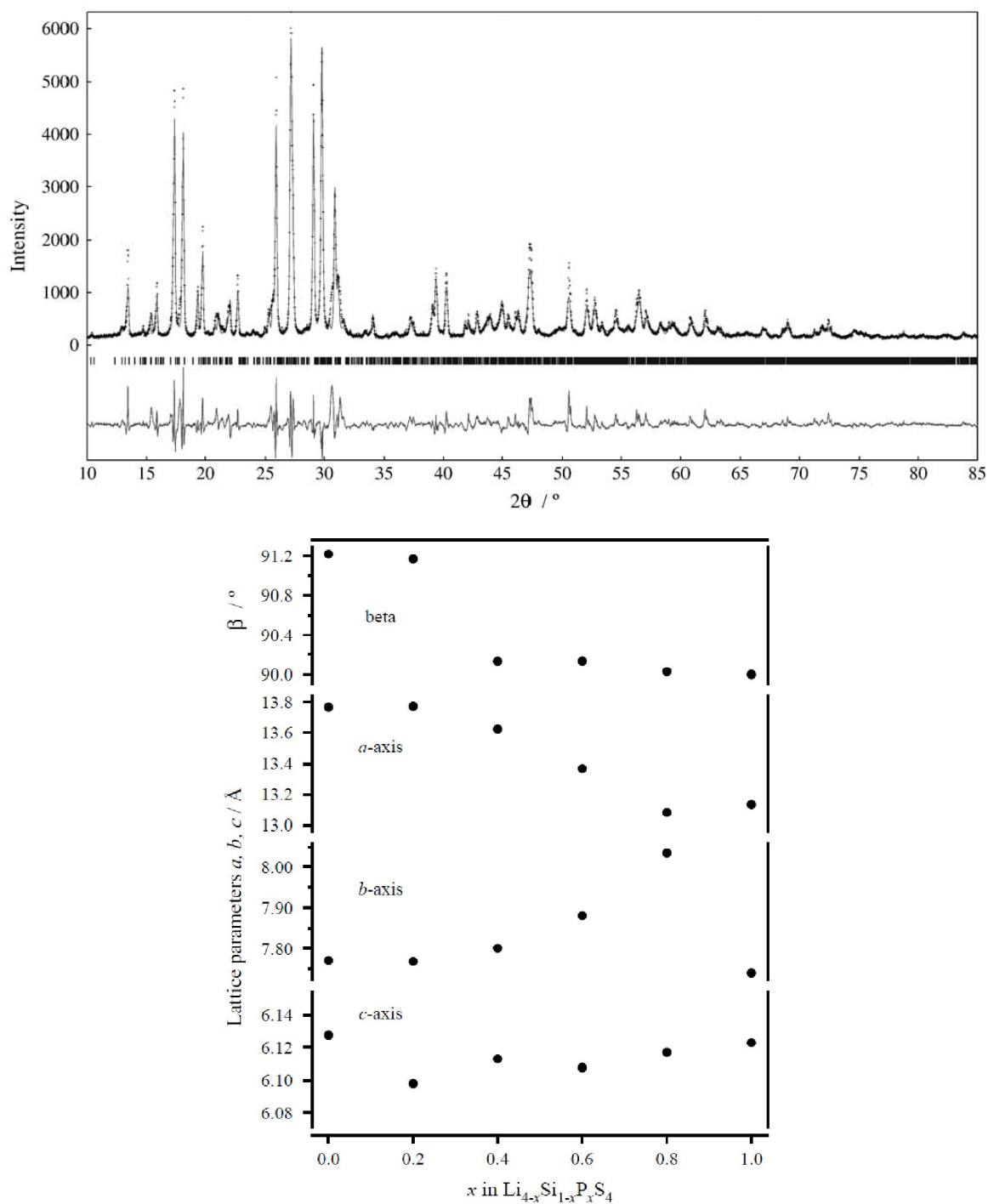


Figure III.6 : Affinement des paramètres de maille pour $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$ (haut)

Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition dans $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (bas) [100]

Tout comme pour le germanium, la substitution du silicium par du phosphore a une conséquence sur les propriétés de conduction ionique. Ainsi le matériau avec la meilleure conductivité ionique est obtenu pour $x = 0,6$ avec une conductivité à température ambiante de $6,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. La voltammétrie cyclique à deux électrodes d'une cellule $\text{Au/Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4/\text{Li}$ est

similaire à celle obtenue pour le thio-LiSICON germanium : le matériau serait donc stable jusqu'à 5 V vs. Li⁺/Li. L'analyse DRX de la face en contact avec le lithium ne montrerait aucun changement, démontrant que le matériau serait stable vis-à-vis du lithium.

Une cellule tout solide LiCoO₂/Li_{3,4}Si_{0,4}P_{0,6}S₄/In est alors assemblée, afin de montrer l'utilisation possible du thio-LiSICON silicium en batterie tout-solide. Cependant pour les différents régimes, un seul cycle est présenté [100].

La deuxième étude sur les thio-LiSICON silicium est celle de l'équipe d'Hayashi et Tatsumisago [105]. En cristallisant un verre de composition Li_{3,5}Si_{0,5}P_{0,5}S₄ préparé par broyage mécanique, une phase thio-LiSICON est obtenue. L'étude structurale par affinement des paramètres de maille montrerait que le matériau cristallise dans une sur-structure thio-LiSICON germanium type II, et donc différente de celle obtenue par Murayama *et al.* [100]. Hayashi suppose que cette phase est métastable et a pu être obtenue grâce à l'utilisation du broyage mécanique lors de la formation du verre. La conductivité à température ambiante du matériau obtenu est de 1,2x10⁻³ S.cm⁻¹, ce qui est supérieur aux conductivités obtenues par Murayama *et al.* Hayashi *et al.* expliquent cette augmentation de conductivité par la sur-structure germanium type II, plus favorable à la conduction ionique [105].

B/ Les composés Li_{10+δ}M_{1+δ}P_{2-δ}S₁₂ de structure LGPS

En 2011, Kanno bouleverse le monde des électrolytes solides en publiant à propos de Li₁₀GeP₂S₁₂ cristallisant dans une nouvelle structure dite LGPS et présentant une conductivité de 1,2x10⁻² S.cm⁻¹ à température ambiante. Cette publication a provoqué un renouveau des études sur les batteries tout-solide, et a ouvert la porte à l'étude de cette nouvelle famille de matériaux du système Li-M-P-S [5].

1. La structure LGPS

La structure LGPS a été présentée la première fois dans la publication de 2011 de Kanno pour le Li₁₀GeP₂S₁₂ et a été déterminée par diffraction des neutrons sur poudre [5]. Plus tard, Kuhn *et al.* valident cette structure par diffraction sur monocristal [113] : il s'agit d'une structure quadratique (groupe d'espace $P4_2/nmc$, $a = b = 8,71771(5)$ Å, $c = 12,63452(10)$ Å [5]), composée

de tétraèdres isolés (M/P) S_4 avec le site mixte M/P (0,5/0,5 pour la composition $Li_{10}GeP_2S_{12}$) en position $4d$ et de tétraèdres isolés PS_4 avec le phosphore en site $2b$ ou $2a$ selon l'origine choisie pour le groupe d'espace. Ces tétraèdres sont eux-mêmes liés à des octaèdres LiS_6 (lithium en site $4d$) de manière différente selon leurs natures : par leurs sommets pour les PS_4 (phosphore en site $2b$ ou $2a$) et par une arête pour les (M/P) S_4 . (**Figure III.7**). Il existe tout de même des différences minimales entre la structure de Kanno et celle de Kuhn concernant les lithium, en particulier la nature des sites occupés autre que le site octaédrique $4d$:

- Pour Kanno, il n'y a pas de lithium en site tétraédrique $4c$, alors que Kuhn en détermine dans sa structure.
- Pour Kanno le site $4d$ est totalement occupé par les ions lithium alors que pour Kuhn, il ne s'agit que d'une occupation partielle [5,113].

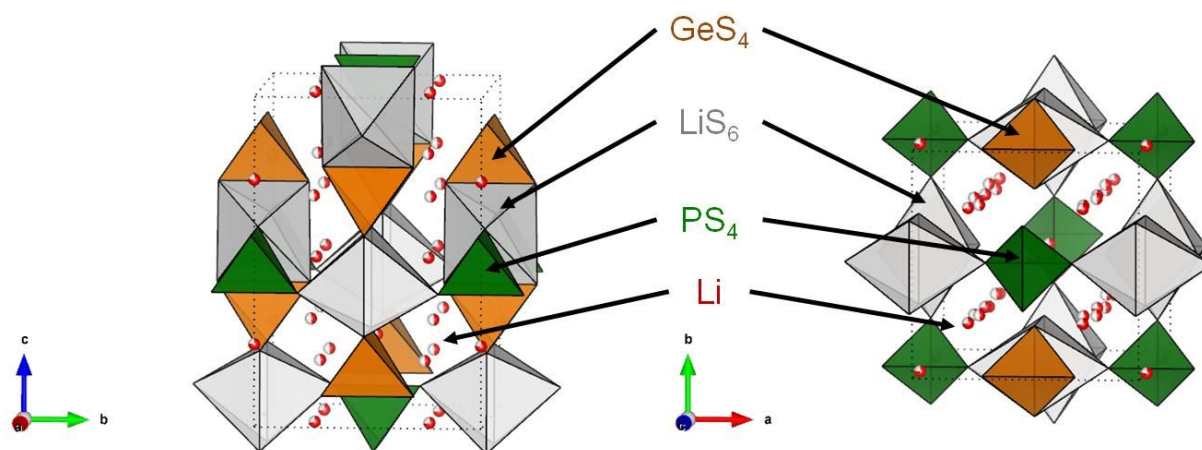


Figure III.7 : Structure cristalline de $Li_{10}GeP_2S_{12}$ de structure LGPS

Dès 2012, l'équipe de Ceder publie les premiers calculs sur la structure LGPS [114]. D'après leurs calculs, la phase LGPS n'est pas la plus stable thermodynamiquement. Cependant, la réaction de décomposition $Li_{10}GeP_2S_{12} \rightarrow Li_4GeS_4 + 2Li_3PS_4$ présente une énergie de réaction de seulement -25 meV/atom, indiquant que la phase pourrait être formée en tant que phase métastable [114]. En février 2013, l'équipe de Ceder publie les calculs concernant les autres phases « hypothétiques » $Li_{10}MP_2S_{12}$ ($M = Si, Sn$) et de la même manière que pour le $Li_{10}GeP_2S_{12}$, ils estiment que ces matériaux de structure LGPS peuvent être formés en tant que phases métastables.

En 2013, l'équipe de Dehnen publie la première préparation de composé $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ [115]. Par diffraction sur monocristal, ils déterminent une structure identique à celle obtenue par Kanno, avec le site 4d du lithium totalement occupé et le site 4c partiellement occupé.

Peu de temps après, Kuhn *et al.* mettent en évidence l'existence d'une composition autre que $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ pour laquelle la structure LGPS est obtenue. Ainsi ils ont préparé le composé de formule $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ($\delta = 0$ dans la notation $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ avec un taux d'occupation Ge/P de 0,5/0,5 en site 4d) et le composé de formule Li_7GePS_8 ($\delta = 0,5$ dans la notation $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ avec un taux d'occupation Ge/P de 0,75/0,25 en site 4d). Ils ont pu alors déterminer les signaux des phosphore de la structure LGPS grâce à l'intensité relative des signaux [116]. En 2014, Kuhn *et al.* préparent $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ ($\delta = 1$ dans la notation $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ avec le site 4d complètement occupé par le silicium) ainsi que $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Selon eux, compte tenu de la taille du silicium, il n'est pas possible d'obtenir la phase $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS pure par préparation conventionnelle. Par RMN du phosphore, ils ont pu mettre en évidence que seul le déplacement chimique du signal du phosphore en site 2b (100%) est affecté par le changement de cations et que le signal du phosphore du site mixte n'en est pas affecté (**Figure III.8**). Il n'y a pour l'instant aucune explication à ce comportement des signaux des phosphore [117]. Le signal central marqué d'une * correspond selon eux à celui de la « modification orthorhombique » de la phase, c'est-à-dire à la phase dite thio-LiSICON en impureté. Cependant, aucune justification ne permet de l'affirmer, puisqu'il n'existe aucune caractérisation RMN d'un thio-LiSICON.

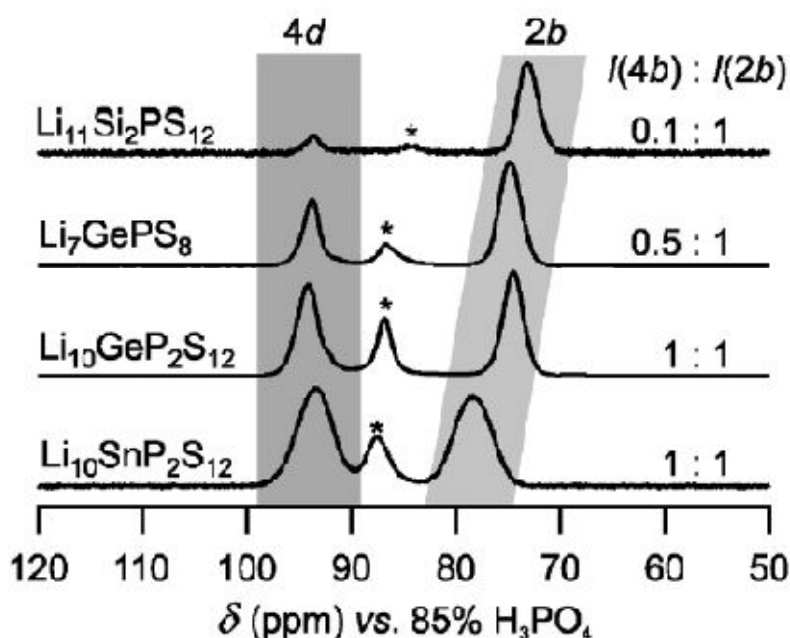


Figure III.8 : Spectres de RMN du ^{31}P de différents composés de structure LGPS [117]

Après une allusion sibylline lors du congrès LiBD 2013, l'équipe de Kanno confirme la mise en évidence des zones de solutions solides $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ de structure LGPS pour les trois familles de matériaux (Si, Ge et Sn) en août 2014. Ainsi la phase de structure LGPS pure est obtenue pour :

- $0,20 < \delta < 0,43$ pour $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ [118]
- $0 < \delta < 0,35$ pour $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ [119]. Il est à noter que Li_7GePS_8 ($\delta = 0,5$) préparé précédemment par Kuhn *et al.* [116] n'entre pas dans cette gamme de composition.
- $-0,25 < \delta < -0,01$ pour $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ [118]

Ces compositions de phase sont en fait déterminées à partir des précurseurs, et non pas par caractérisation comme la diffraction des rayons X ou bien la RMN du solide. Il est d'ailleurs mis en évidence par diffraction des rayons X au synchrotron, la présence d'une phase Li_3PO_4 en impureté. Il s'agit là d'une constante dans la préparation des phases LGPS : il est très difficile d'obtenir une phase pure. Dans le même temps Whiteley *et al.* publient la préparation de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$. Ils réussissent à obtenir la structure LGPS mais avec la présence d'une impureté présentée de type thio-LiSICON en quantité non négligeable [120].

2. Les propriétés de conduction ionique

La publication de Kanno en 2011 a mis en évidence qu'un matériau solide pouvait présenter une conductivité ionique équivalente voire supérieure à celle des électrolytes liquides [5]. Ceci a été le point de départ de l'étude des propriétés de conduction ionique des matériaux de structure LGPS. L'hypothèse de Kanno serait que la conduction aurait lieu selon l'axe c impliquant plusieurs sites cristallographiques, les ions lithium en site octaédrique $4d$ ne participant pas au mécanisme de conduction [5].

En 2013, l'équipe de Ceder a aussi comparé les conductivités ioniques calculées des différents $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$. Concernant $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, la conductivité à température ambiante calculée ($1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) est en accord avec celle mesurée par Kanno en 2011 [5,121]. La phase au silicium « hypothétique » serait plus conductrice avec une conductivité ionique calculée de $2,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. La phase à l'étain serait par contre moins bonne conductrice avec une conductivité ionique calculée de $6 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.

D'un point de vue expérimental, la mesure de la conductivité ionique du bulk de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ confirme les calculs de Ceder (peu de temps après) avec une valeur de $7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à

température ambiante pour la mesure de l'équipe de Dehnen [115]. Lors de leur étude, ils ont pu mettre en évidence la contribution des joints de grains. En faisant des mesures à basses températures (jusqu'à -120°C), ils ont pu séparer la contribution du bulk et celle des joints de grains à l'impédance du matériau (**Figure III.9**).

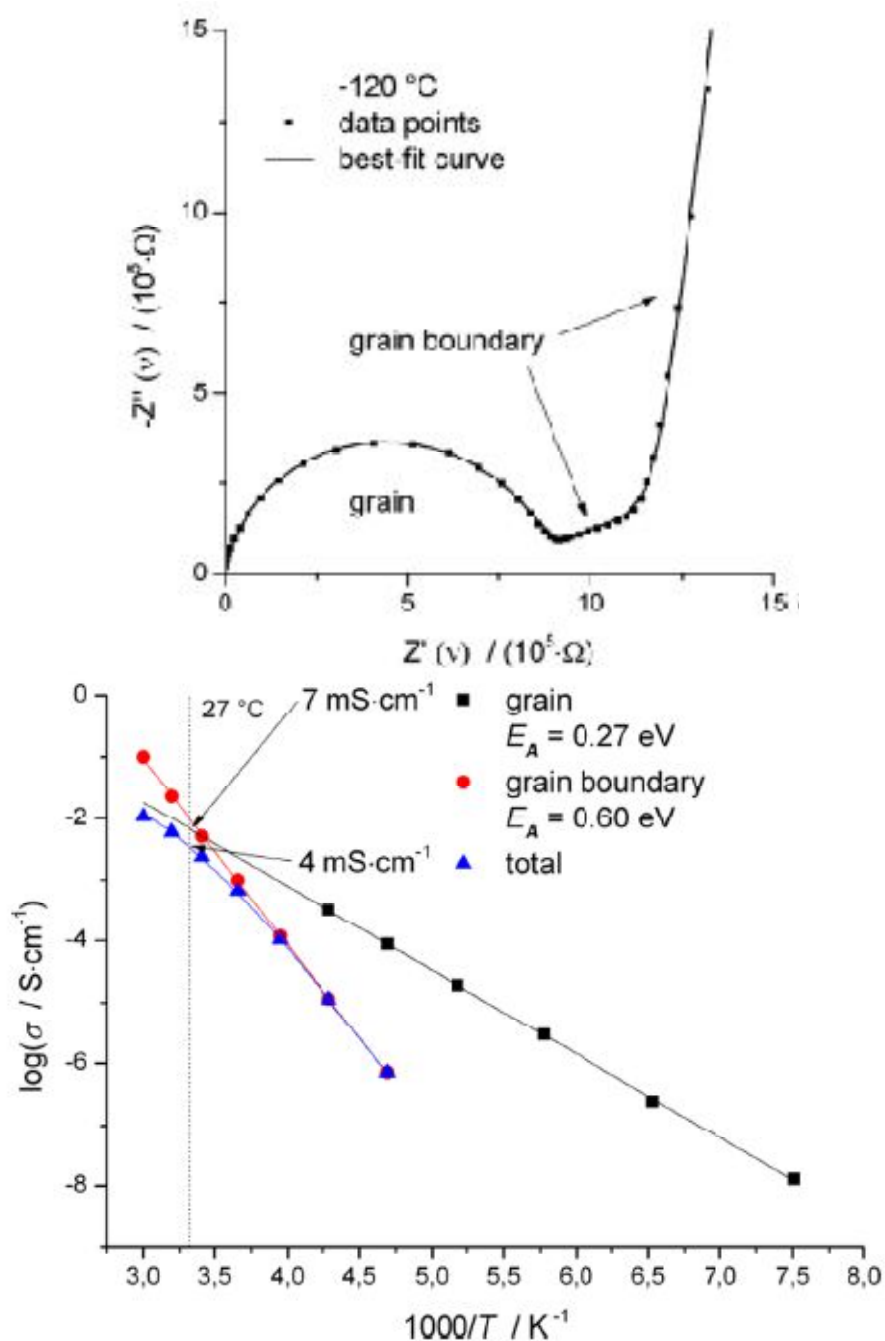


Figure III.9 : Diagramme d'impédance de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à -120°C (haut)

Evolution des différentes contributions à la conductivité ionique dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (bas) [115]

Ainsi ils ont pu quantifier la contribution des joints de grain dans la mesure d'impédance à température ambiante, concluant que la conductivité globale est de $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la conductivité du bulk [115]. Ces mesures sont en accord avec celle obtenue par la suite par Kuhn *et al.* ($4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [117]. L'équipe de Kanno obtient aussi des mesures de conductivité ionique globale ($3,7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) en accord avec les résultats précédents [118].

Concernant la phase au silicium, les mesures de diffusion du lithium par RMN de Kuhn *et al.* suggèrent que la phase $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ serait un meilleur conducteur ionique que celles au germanium et à l'étain [117]. Les mesures de conductivité globale effectuées sur $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ par Whiteley *et al.* sont très inférieures ($2,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [120] à celle calculée par l'équipe de Ceder [121]. Ceci peut là encore s'expliquer par le fait que matériau de Whiteley n'est pas pur, et par la contribution des joints de grains à la conductivité ionique globale.

Juste après la publication de Kamaya *et al.* en 2011 [5], l'équipe d'Adams [122] et celle de Ceder [114] ont effectué les premiers calculs de dynamique moléculaire afin d'établir le mécanisme de diffusion des ions lithium dans $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Bien que basé sur des méthodes différentes (basée sur une structure déterminée par DFT pour Ceder, et sur les énergies de liaisons de valence pour Adams) ils en déduisent que la conduction ionique est tridimensionnelle (contrairement à l'hypothèse de Kamaya *et al.*), mais se fait préférentiellement selon l'axe c , avec une faible contribution dans le plan (a,b) . La conduction selon l'axe c se ferait alors par saut d'un site des lithium à un autre, éjectant le lithium se trouvant dans ce dernier. Ces résultats sont étayés par les calculs de Nishino *et al.* [123].

L'équipe de Kanno [118] a quant à elle essayé d'expliquer les différences de conductivité entre tous les composés de formule $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_{12}$. Ces différences seraient liées au volume de la maille et à la quantité de lithium participant à la conduction :

- Plus le volume de la maille est grand, plus la conductivité ionique est élevée. Ainsi l'utilisation d'atomes M différents ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), situés dans les tétraèdres $(\text{M}/\text{P})\text{S}_4$ va impacter le volume de la maille : plus le rayon ionique de M est grand et plus le volume de la maille sera grand. Ceci explique que les matériaux au germanium sont plus conducteurs que les matériaux silicium
- Le changement d'atome M amène une zone de solution solide différente, et donc une quantité de lithium différente. Ainsi, les composés à l'étain présentent moins de lithium que les composés au germanium. Cette quantité de lithium influe sur la conductivité ionique du matériau. Ceci expliquerait donc pourquoi les matériaux au germanium sont plus conducteurs que ceux à l'étain, bien que le volume de la maille soit plus grand dans le cas des matériaux à l'étain.

3. Stabilité électrochimique

a) Stabilité électrochimique évaluée par méthodes calculatoires

L'équipe de Ceder au MIT a développé deux méthodes calculatoires pour évaluer la stabilité électrochimique d'un électrolyte : la méthode dite « face à des électrodes inertes » et la méthode dite « du grand potentiel ».

(i) Méthode « face à des électrodes inertes »

La méthode « face à des électrodes inertes » est basée sur le calcul de la largeur de bande interdite de l'électrolyte. La limite (en potentiel) cathodique de stabilité V_{CL} est définie comme étant liée à l'énergie de la LUMO ϵ_{LUMO} et la limite anodique V_{AL} à l'énergie de la HOMO ϵ_{HOMO} par les formules suivantes :

$$V_{CL} = -\frac{\epsilon_{LUMO}}{e} \quad V_{AL} = -\frac{\epsilon_{HOMO}}{e}$$

Où e est la charge d'un électron.

Dans un premier temps, il s'agit de déterminer la structure à l'équilibre de l'électrolyte, puis de déterminer les courbes densités d'état-énergie par DFT pour chaque élément composant le matériau [124]. La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO, et donc la largeur de la bande interdite, correspond à la fenêtre de stabilité électrochimique du matériau (**Figure III.10**). Cette méthode a été appliquée dans le cas de l'étude d'électrolytes liquides [124] et solides [121].

Dans le cas des électrolytes liquides, les résultats obtenus par cette méthode semblent proches de ceux obtenus expérimentalement. Ong *et al.* soulèvent tout de même la difficulté de comparer les résultats expérimentaux, basés sur des critères de stabilité qui varient en fonction des publications [124].

Dans le cas des électrolytes de structure LGPS, Ong *et al.* montrent que les oxydes (hypothétiques) ont une fenêtre de stabilité électrochimique plus large que celle des sulfures, qui ont une fenêtre de stabilité plus large que les sélénures (hypothétiques) [121].

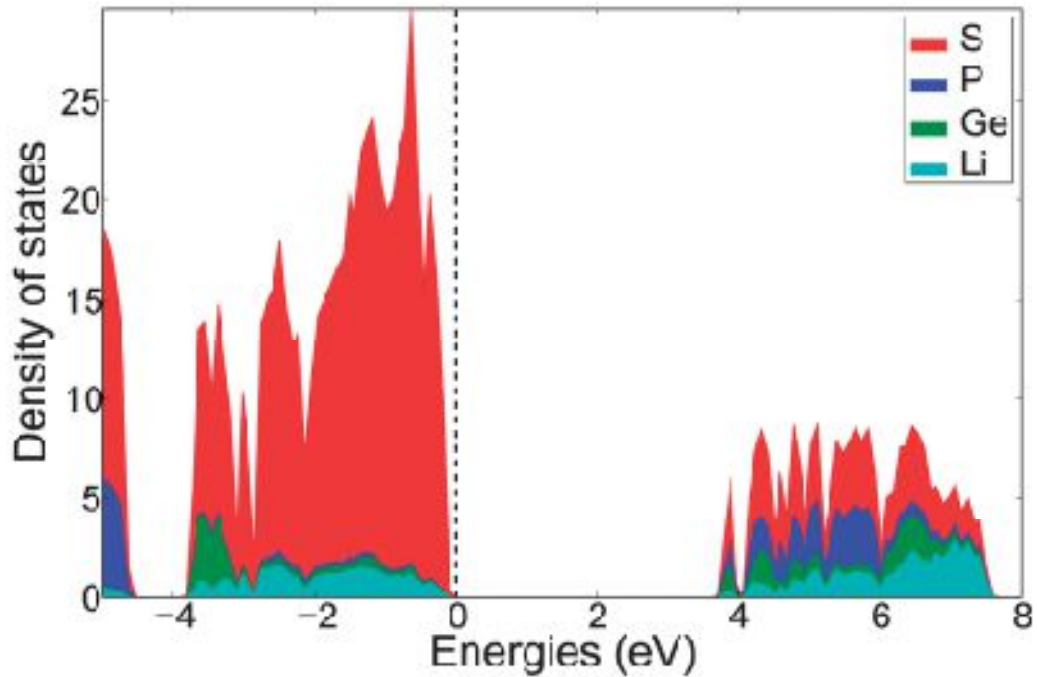


Figure III.10 : Diagramme densité d'état-énergie du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [121]

(ii) Méthode du « grand potentiel »

Dans l'utilisation en batterie Li-ion, l'électrolyte est en contact avec la négative et la positive qui sont des sources de lithium. Du côté de la négative, le potentiel chimique du lithium est très élevé, pouvant entraîner une réduction de l'électrolyte par réaction avec les lithium provenant de la négative. Du côté de la positive, le potentiel chimique du lithium est cette fois-ci faible, pouvant alors engendrer une oxydation de l'électrolyte et une perte des ions lithium le composant.

Ong *et al.* [121,125,126] ont développé une méthode basée sur l'étude du diagramme de phase des éléments formant l'électrolyte, face à un donneur (électrode négative) ou un accepteur (électrode positive) d'ions lithium. Ce diagramme de phase se construit via l'étude du grand potentiel du lithium ϕ_{Li} , et se calcule via l'équation suivante (en fixant la température et la pression) :

$$\phi_{Li}(x_i, \mu_{Li}) = G(x_i, \mu_{Li}) - \mu_{Li}x_{Li}$$

où G est l'énergie de Gibbs,

x_i représente la fraction molaire de i

μ_{Li} le potentiel chimique du lithium.

Ce potentiel chimique correspond en fait à l'opposé du potentiel électrochimique d'un couple oxydant réducteur vis-à-vis du lithium. Ainsi, il est possible de déterminer quelle phase dans le diagramme est la plus stable en fonction du potentiel appliqué (**Figure III.11**).

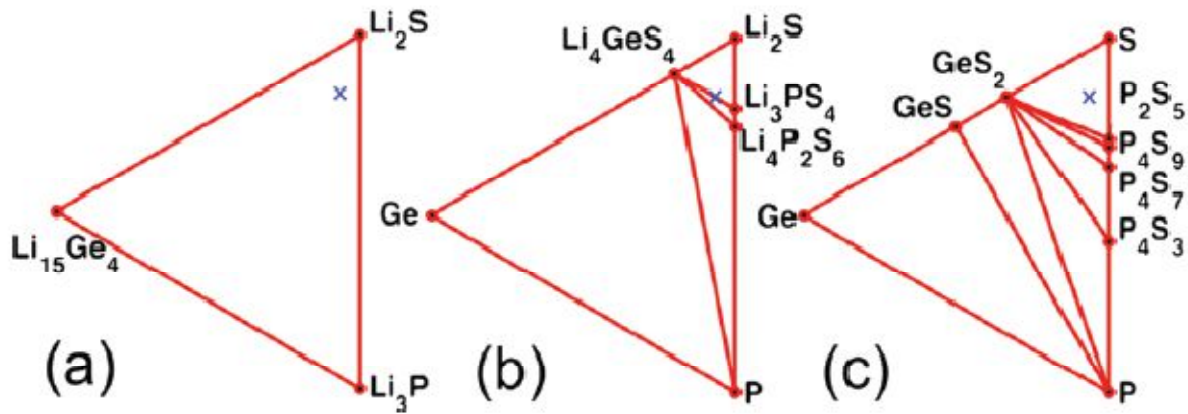


Figure III.11 : Diagramme de phases formées dans le système Li-Ge-P-S

(a) 0V, (b) 1,8V, (c) 2,5V [114]

Cette méthode a été utilisée pour la première fois pour un électrolyte solide dans l'analyse de la stabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS [114]. Comme le montre la **Figure III.11**, le matériau se décompose à 0 V, 1,8 V et 2,5 V vs. Li^+/Li , suggérant une étroite fenêtre de stabilité de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Des résultats similaires sont obtenus avec toute la famille des $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Si, Ge, Sn) de structure LGPS [121].

b) Stabilité électrochimique évaluée par voltammétrie cyclique

Comme déjà évoqué plus haut, la plupart des études récentes sur les électrolytes solides sulfures (thio-LiSICON, structure LGPS, vitrocéramique $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$, argyrodite) se font par voltammétrie cyclique à deux électrodes [5,6,64,74,100,104].

La configuration à deux électrodes se présente comme suit :

- sur une des faces d'une pastille d'électrolyte, une électrode de travail WE (Working Electrode) en métal inerte (Au [5], Pt [42], Inox [74]) est déposée.
- Sur l'autre face, une électrode de lithium est mise en contact faisant office à la fois de contre électrode CE et de pseudo-électrode de référence RE. Le courant traversant cette dernière, elle ne peut être considérée comme une électrode de référence au sens strict du terme.

Pour évaluer la stabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, Kamaya *et al.* ont effectué une voltammétrie cyclique à deux électrodes. Aucun pic de décomposition n'est observé, les seuls pics étant ceux correspondant à la réduction et à la réoxydation du lithium à 0 V vs. Li^+/Li . Kamaya *et al.* en déduisent donc que le matériau est stable jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li (**Figure III.12**).

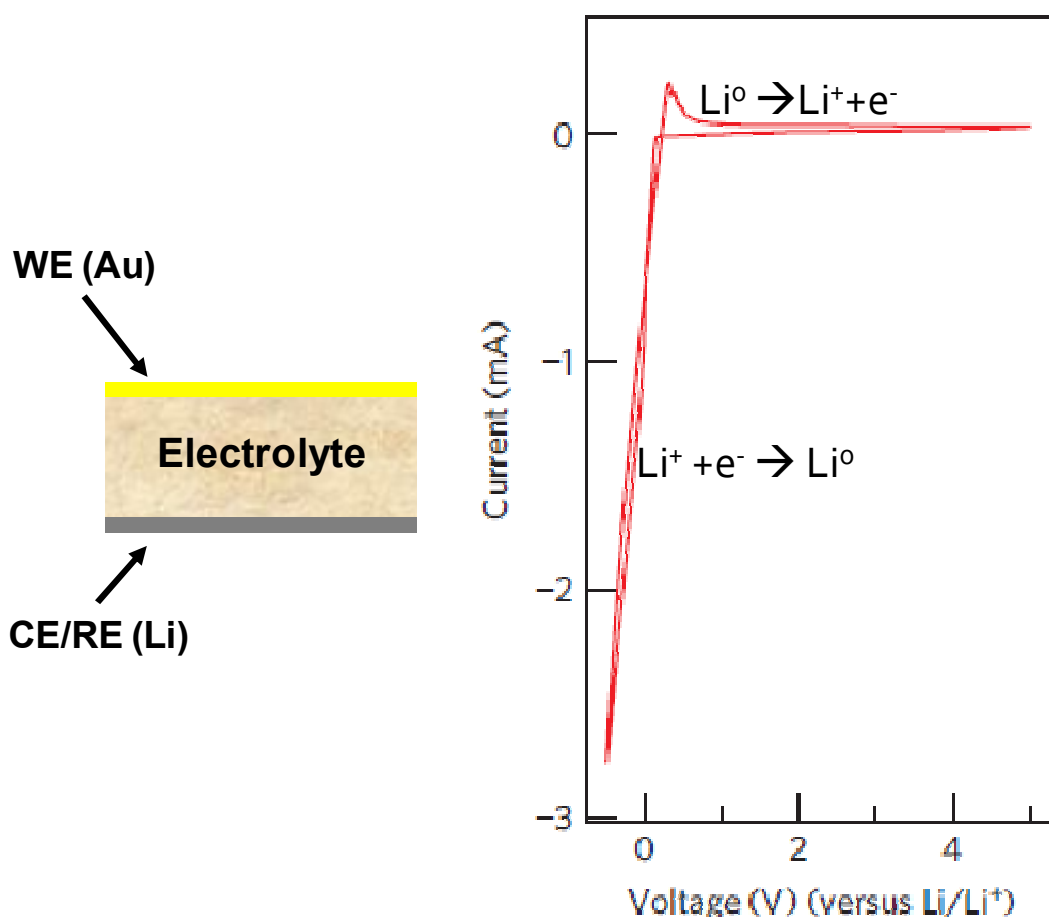


Figure III.12 : (a) Configuration à deux électrodes (b) Voltammogramme de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [5]

L'analyse de cette courbe de voltammétrie, notamment celle des pics à 0 V vs. Li^+/Li , nous permet pourtant de mettre en évidence des problèmes de réactivité avec le lithium.

A ce potentiel, le lithium est réduit à l'électrode de travail et oxydé à la contre électrode pendant le balayage cathodique. Pendant le balayage anodique, le lithium est réoxydé à l'électrode de travail et réduit à nouveau à la contre électrode. Au final, le pic de réduction du lithium correspond à un transfert de lithium de la contre électrode vers l'électrode de travail et le pic d'oxydation correspond au même transfert en sens inverse. Il ne s'agit donc pas de pics de décomposition du matériau à ce potentiel.

Par ailleurs, la quantité de lithium réduite à l'électrode de travail durant le balayage cathodique n'est presque pas réoxydée lors du balayage anodique (rapport des intégrales des pics correspondant à la réduction du lithium et à sa réoxydation). Ainsi le lithium manquant a certainement réagi avec $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, mettant en évidence l'instabilité du matériau face au lithium.

De même, du côté de la pseudo-électrode de référence, le lithium réagit très certainement avec l'électrolyte en formant notamment des alliages Li_xGe_y (ce qui est prédit par les calculs DFT [114,121]). Le potentiel de l'électrode de référence varierait alors, passant de celui du lithium à celui de l'alliage, faussant alors la mesure du potentiel de l'électrode de travail. Dans le cas de l'étude de ce type d'électrolyte par une configuration à deux électrodes, l'électrode de lithium ne peut donc être utilisée comme référence.

Ainsi les conclusions des études calculatoires et expérimentales de stabilité électrochimique des $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ semblent être contradictoires. Les études expérimentales par voltammétrie à deux électrodes semblent révéler tout de même des problèmes de stabilité vis-à-vis de l'électrode de lithium, même si la conclusion qui en est tirée dans la littérature est différente.

4. L'utilisation en cellule tout-solide

Il existe peu de rapports sur l'utilisation en cellule tout-solide des matériaux de structure LGPS. La plupart de ces rapports concernent $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Ainsi Kanno en 2011 présente des courbes de cyclages d'une cellule pressée à froid $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{In}$ [5]. Comme le montre la **Figure III.13**, la batterie présente une bonne cyclabilité avec la capacité théorique atteinte de 120 mA.h.g^{-1} . Cependant seulement 8 cycles sont présentés. De plus, les données fournies ne permettent pas de déterminer le régime de cyclage [5].

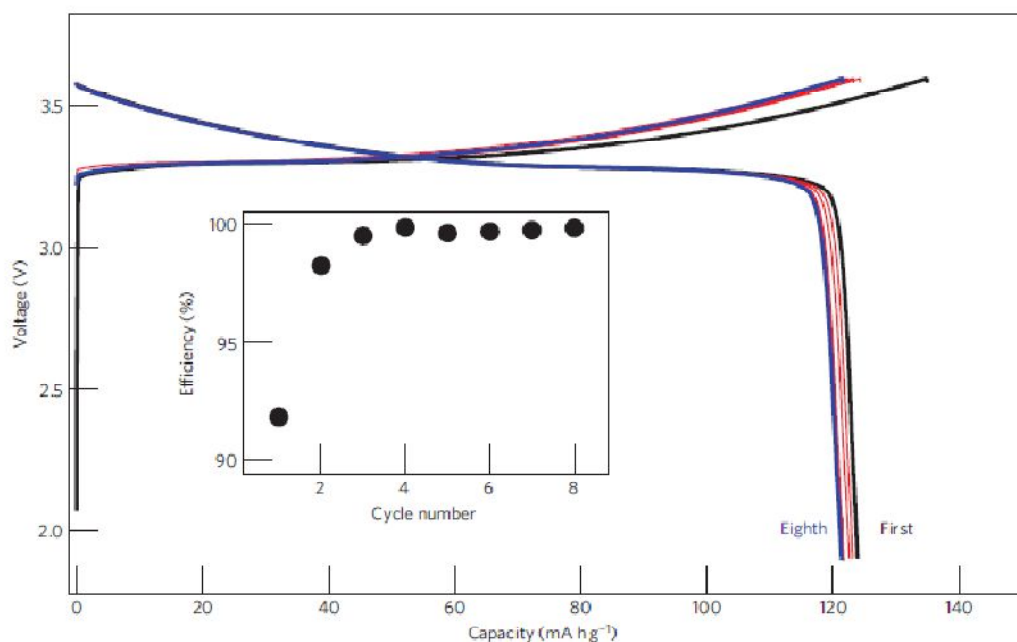


Figure III.13 : Courbes de cyclage d'une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{In}$ [5]

En 2012, Kato de Toyota, en partenariat avec l'équipe de Kanno, présente une comparaison entre les performances d'une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{LiCoO}_2/\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [89]. Ils ont pu montrer que les performances à hauts régimes étaient meilleures pour la cellule utilisant $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, avec 40 mA.h.g^{-1} de capacité en décharge à une densité de courant de $57,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (la deuxième cellule ne peut pas cycliser à ce régime). Cependant, aucune évaluation de la tenue en cyclage n'a été faite [89].

En 2014, Shin *et al.* ont évalué la performance de plusieurs cellules $\text{TiS}_2/\text{électrolyte}/\text{Li-In}$, en utilisant plusieurs combinaisons avec Li_3PS_4 et $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (**Figure III.14**) [127]. Ils ont montré que la configuration avec une couche de Li_3PS_4 entre la négative et $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ utilisé comme électrolyte permettait d'obtenir les meilleures performances, avec 50 mA.h.g^{-1} en décharge à 20°C . Ces meilleures performances seraient dues au fait que $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ est peu stable à bas potentiel et qu'une couche de protection entre la négative et l'électrolyte est nécessaire. De plus, la pauvre conductivité de Li_3PS_4 ne permet pas de bonnes performances à haut régime s'il est utilisé comme électrolyte ou dans la composite avec TiS_2 [127].

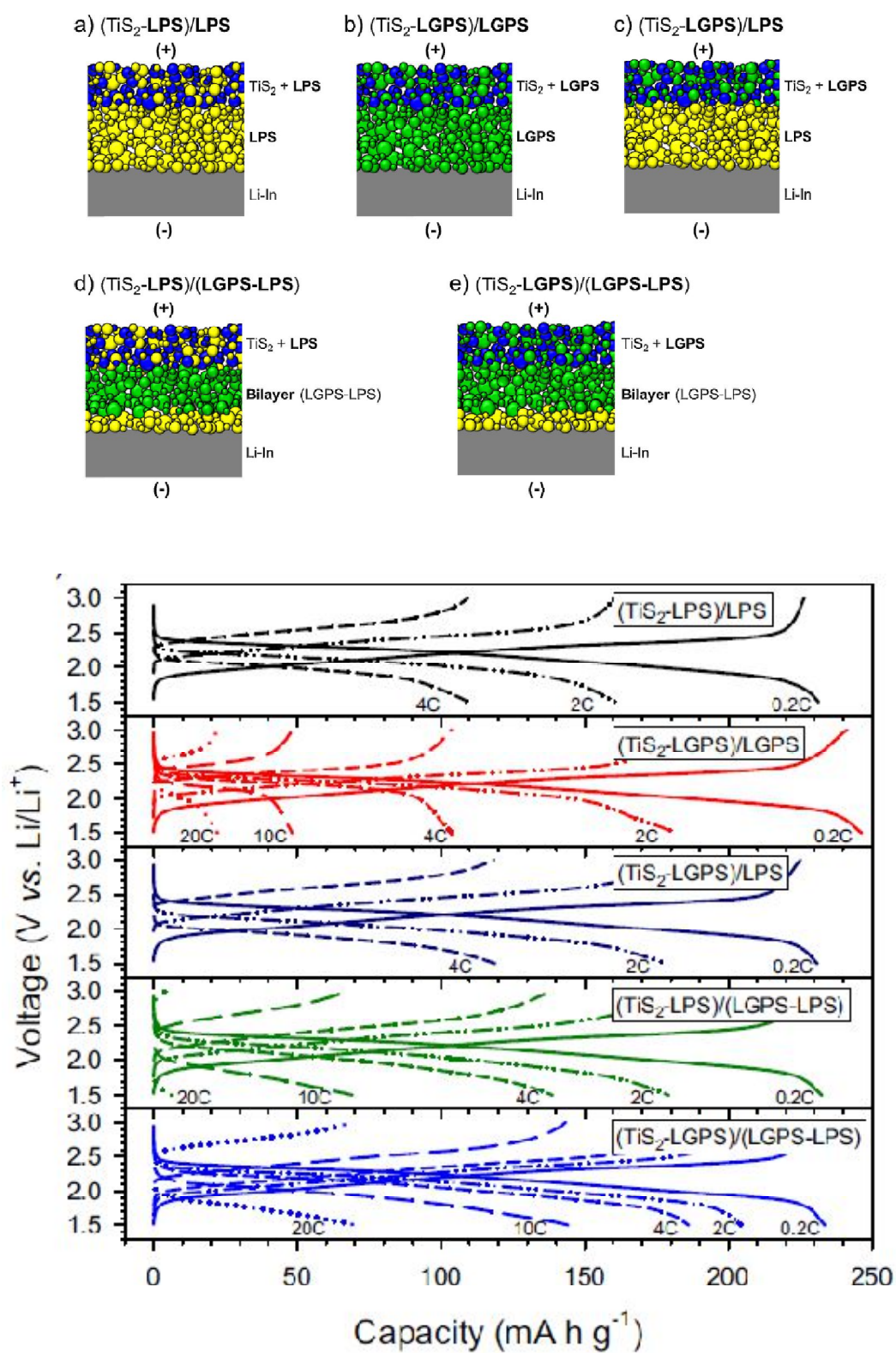


Figure III.14 : Différentes configurations de cellules tout-solide TiS_2 /Electrolyte/ Li-In (haut)
Courbes de cyclage correspondantes (bas) [127]

Récemment, Yin *et al.* ont comparé des cellules $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2(\text{NCA})/\text{électrolyte}/\text{Li-In}$ en utilisant comme électrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ et un thio-LiSICON $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ [128]. Ils ont montré que les performances de la cellule utilisant $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ comme électrolyte étaient meilleures jusqu'à hauts régimes (1C), grâce à la meilleure conductivité ionique du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Ces meilleures performances en cyclage sont aussi dues à une résistance d'interface avec le NCA moins élevée pour le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. [128].

Whiteley *et al.* ont aussi voulu comparer les performances de cellules $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{électrolyte}/\text{Li}$ avec $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ et $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ comme électrolyte. Dans les deux cas, une polarisation qui augmente au fur et à mesure des cycles est observée. Cependant cette augmentation de polarisation est beaucoup plus importante dans le cas de la cellule avec $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ que celle avec $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$. Ceci-ci s'expliquerait par la meilleure stabilité de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ vis-à-vis du lithium. Cependant, comme nous l'avons signalé précédemment, le matériau de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ préparé est impur et le rôle de l'impureté dans la stabilité vis-à-vis du lithium est inconnu.

Conclusion

Au travers de cette partie, nous avons pu voir les aspects problématiques de la technologie Li-ion actuelle liés à l'électrolyte liquide, comme les problèmes de sécurité ou l'utilisation pour des applications à hautes températures. Le remplacement de cet électrolyte liquide par un électrolyte solide serait alors une solution à ces problèmes. De plus, par un assemblage sous forme de couches successives de cellules (positive, électrolyte, négative et collecteurs de courant) superposées l'une sur l'autre, les batteries tout-solide permettraient de s'affranchir du conditionnement unitaire de chaque cellule mis en œuvre pour les batteries Li-ion actuelles. Un seul conditionnement pour toute la batterie serait alors suffisant, entraînant un gain en densité volumique (ou massique) d'énergie.

Aujourd'hui, hormis les microbatteries tout-solide dont les applications cibles ne nécessitent que très peu de capacité, le développement de batteries tout-solide massives de forte énergie reste flou. Hormis plusieurs annonces d'entreprises et sociétés de conseil, peu de résultats concrets nous permettent de juger de l'avancement du développement de batterie tout-solide capables de concurrencer les batteries Li-ion actuelles.

La publication en 2011 par l'équipe de Kanno de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ a stimulé la recherche autour des batteries tout-solide massives [5]. Une analyse des travaux sur le système Li-Ge-P-S nous permet de mettre en évidence certaines zones d'ombre :

- Il apparaît tout d'abord que pour une même composition, il existe deux variétés structurales différentes (thio-LiSICON et structure LGPS). En effet, l'écriture $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ (matériau de structure LGPS) correspond à l'écriture $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (matériau de structure thio-LiSICON) avec $\delta = 2 - 3x$. Ainsi, dans le cas du système Li-Ge-P-S, Kanno a présenté un matériau de structure thio-LiSICON type II ($0,6 < x < 0,8$) [6] et un matériau de structure LGPS pour le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ($x = 2/3$ dans $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$). Aucune différence dans la préparation des matériaux n'est discutée par Kanno.
- D'après les études de Ceder, le matériau serait instable à 1,8 V et 2,5 V vs. Li^+/Li [114], alors que, selon la voltammétrie cyclique à 2 électrodes effectuée par Kanno, le matériau serait stable jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li [5]. Cependant, comme nous l'avons expliqué, cette même voltammétrie suggère que le matériau n'est pas stable vis-à-vis du lithium métal.

Nous avons donc entrepris d'appréhender certains de ces aspects sur les matériaux Li-M-P-S de structure LGPS, M étant le silicium ou l'étain. Cette étude s'est initiée suite aux calculs de Ceder

sur les phases, alors hypothétiques, $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS [121], et de la publication de Dehnen sur Li_4SnS_4 [102]. Ainsi la majeure partie des publications sur le sujet est apparue tout au long de notre travail de recherche sur les $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ et $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$.

Partie B :

Etude de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

I- Caractérisation structurale..... 68

| | |
|--|-----|
| A/ Caractérisation par DRX | 68 |
| 1. Caractérisation DRX de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 | 68 |
| 2. Préparation et caractérisation par DRX de l'impureté Li_2SnS_3 | 73 |
| B/ Caractérisation par RMN | 78 |
| 1. Caractérisation par RMN ^{31}P et corrélation P-P..... | 79 |
| a) Analyse des signaux associés à Li_3PO_4 | 82 |
| b) Analyse du signal de type Li_3PS_4 | 84 |
| c) Analyse des signaux de la structure LGPS..... | 84 |
| 2. Caractérisation par RMN du ^{119}Sn et corrélation Sn-P (avec Elodie Salager/CEMHTI) | 86 |
| a) Caractérisation par RMN du ^{119}Sn | 86 |
| b) Corrélation Sn-P de la structure LGPS | 89 |
| 3. Compréhension des signaux de RMN : étude calculatoire (avec Elodie Salager/CEMHTI) | 91 |
| a) Compréhension des déplacements chimiques du phosphore | 95 |
| b) Compréhension des déplacements chimiques des étain | 99 |
| C/ Caractérisation pas spectroscopie Mössbauer | 102 |
| 1. Spectre de Li_2SnS_3 | 103 |
| 2. Spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 104 |
| D/ Analyse élémentaire par ICP-OES | 108 |
| E/ Imagerie par MEB et MET | 109 |

II- Conduction et mobilité ioniques dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 112

| | |
|---|-----|
| A/ Caractérisation par RMN du ^7Li | 112 |
| 1. Spectres de RMN-MAS et statique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ | 112 |
| 2. Contributions des impuretés Li_2SnS_3 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$? | 115 |
| B/ Etude par spectroscopie d'impédance..... | 122 |
| 1. Influence du traitement thermique sur l'impédance de la pastille..... | 122 |
| 2. Etude en température : diagramme d'Arrhénius | 124 |

III- Stabilité (électro)chimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 129

| | |
|---|-----|
| A/ Stabilité face à un matériau d'électrode : le lithium métal..... | 129 |
| B/ Stabilité électrochimique : voltammétrie à 3 électrodes | 131 |

IV- Utilisation en cellule tout-solide..... 136

A/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte.....136

B/ Détermination de l'activité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$140

1. Etude en cellule avec un électrolyte liquide 141

2. Etude en cellule avec un électrolyte solide 144

C/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 à la fois comme électrolyte et négative149

V- Etudes sur des autres lots $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 et NEI3 153

A/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2153

1. Caractérisations de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 153

2. Influence d'un traitement thermique sur les propriétés structurales du matériau 157

B/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3159

1. Caractérisations structurales de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3..... 159

2. Influence de l'impureté sur les propriétés (électro)chimiques du matériau 163

Introduction

Comme explicité dans la partie A, il persiste des interrogations autour de la structure et des propriétés des matériaux de structure LGPS. Nous avons ainsi décidé d'orienter notre étude sur la caractérisation de ces matériaux, en nous focalisant sur ceux à base d'étain et de silicium, afin de mieux comprendre leurs propriétés.

Le premier matériau que nous avons étudié est celui à base d'étain. Basée sur la publication de Kaib *et al.* [102], la première étape de notre étude avait alors consisté à tenter de préparer Li_4SnS_4 , considéré par ces auteurs comme un électrolyte, et pouvant servir de précurseur à la synthèse de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. En mai 2013, pendant nos tentatives de préparation de ce précurseur, la société NEI Corp. annonce la commercialisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ en tant qu'électrolyte solide pour des applications en batterie tout-solide [129]. Après plusieurs tentatives de préparation de Li_4SnS_4 aboutissant à des matériaux de puretés insatisfaisantes, nous avons finalement décidé d'étudier le matériau vendu par NEI Corp.

Trois lots de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ont été commandés au fur et à mesure de l'avancement de notre travail, notés NEI1, NEI2 et NEI3. Bien que présentés comme relativement purs (> à 98%), les trois matériaux reçus se sont révélés assez différents structuralement. Nous avons focalisé principalement notre étude sur le matériau NEI1.

Dans cette partie, nous présenterons ainsi tout d'abord la caractérisation structurale de ce matériau. D'autres caractérisations, notamment microstructurale seront ensuite présentées. Nous exposerons ensuite l'étude de la conduction ionique, celle de la stabilité électrochimique, puis l'utilisation en cellules tout-solide. La dernière section de cette partie concernera les études effectuées sur les autres lots de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ reçus NEI2 et NEI3.

I- Caractérisation structurale

Le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ reçu de NEI a été caractérisé structuralement par différentes techniques : par diffraction des rayons X (DRX), par RMN du phosphore et par spectroscopie Mössbauer.

A/ Caractérisation par DRX

1. Caractérisation DRX de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre Panalytical Empirean fonctionnant avec les rayonnements $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$). Compte tenu de la forte hygroscopicité des matériaux, l'acquisition a été effectuée en configuration capillaire (par transmission) le matériau se trouvant dans un capillaire de 0,2 mm de diamètre en borosilicate rempli sous atmosphère inerte (en boîte à gants). Le choix du diamètre a été fait après estimation de l'absorption des rayons X due à l'étain présent dans le matériau. Les différents affinements des DRX (Le Bail et Rietveld) ont été effectués en utilisant le logiciel Fullprof [130]. Sur les diffractogrammes présentés, les points expérimentaux sont représentés en rouge, le diffractogramme calculé en noir, la différence DRX calculé-DRX expérimental en bleu et les positions de Bragg des différentes phases en vert.

La **Figure I.1** montre le diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Une bosse est tout d'abord observée au niveau de la ligne de base. Lorsque l'on effectue un diffractogramme dans les mêmes conditions avec un autre matériau ou un capillaire vide, la position de la bosse est la même. L'origine de cette bosse est donc la même dans tous les cas et provient du capillaire utilisé pour nos mesures.

Afin d'effectuer l'affinement Rietveld du diffractogramme, nous sommes partis de la structure cristalline publiée par Bron *et al*, cinq mois après la commercialisation du matériau [115]. Les

positions et taux d'occupation des lithium n'ont pas été affinés, la technique utilisée ne permettant pas une telle précision.

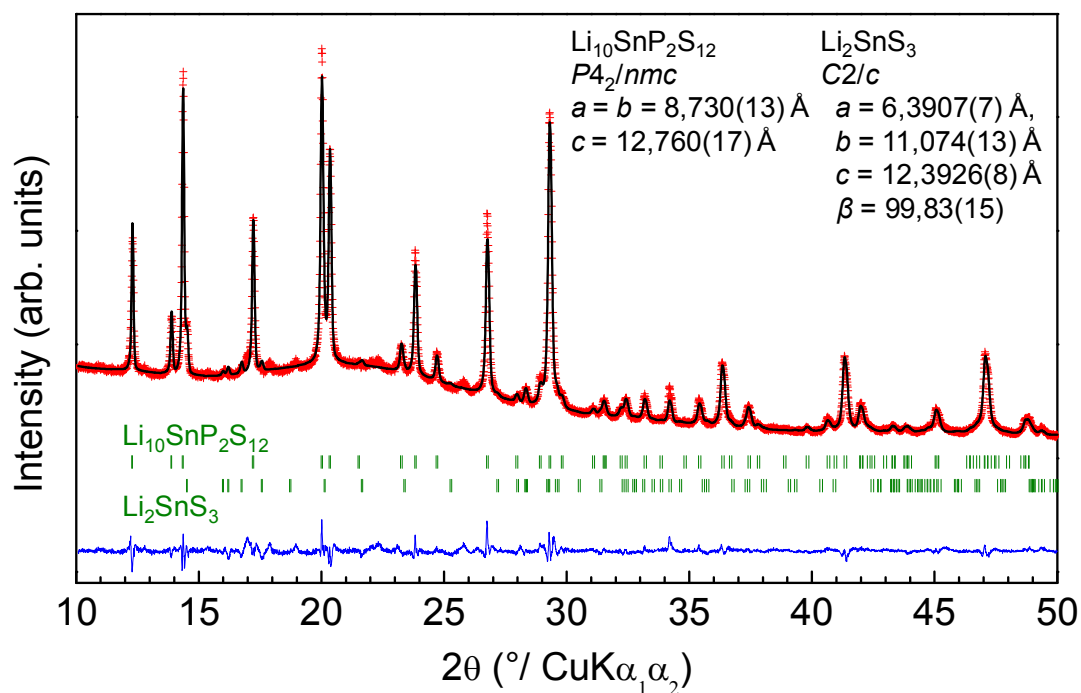


Figure I.1 : Diffractogramme en capillaire du matériau Li₁₀SnP₂S₁₂ NEI1 et affinement Rietveld basé sur la structure de Bron et al. [115]

Le **Tableau I-1** regroupe les positions atomiques, les paramètres de maille après affinement Rietveld, ainsi que les critères de qualité de l'affinement.

| Li ₁₀ SnP ₂ S ₁₂ | | Rayonnement : Cu | | $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ | | $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$ |
|---|-------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| $P4_2/nmc$ | | $R_{wp} = 13 \%$ | $R_{Bragg} = 5,14 \%$ | $\chi^2 = 2,72$ | | |
| $a = b = 8,730(13) \text{ \AA}$ | | $c = 12,760(17) \text{ \AA}$ | | $Z = 2$ | | $V = 972,43(2) \text{ \AA}^3$ |
| Atomes | Positions de Wyckoff | Taux d'occupation α_i | x/a | y/b | z/c | $B_{\acute{e}q} (\text{\AA}^2)$ |
| Li1 | 16 <i>h</i> | 0,5 | 0,514 | 0,490 | 0,9280 | 7,106 |
| Li2 | 16 <i>h</i> | 0,3 | 0,473 | 0,493 | 0,785 | 7,027 |
| Li3 | 4 <i>d</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,8063 | 6,08 |
| Li4 | 4 <i>c</i> | 0,8 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1,0042 | 6,711 |
| Sn1 | 4 <i>d</i> | 0,515(1) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 1,06364(12) | 2,43(5) |
| P1 | 4 <i>d</i> | $= 1 - \alpha_{\text{Sn1}}$ | $= x/a \text{ (Sn1)}$ | $= y/b \text{ (Sn1)}$ | $= z/c \text{ (Sn1)}$ | $= B_{\acute{e}q} \text{ (Sn1)}$ |
| P2 | 2 <i>a</i> | 1 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1,68(13) |
| S1 | 8 <i>g</i> | 1 | 0,56046(18) | $\frac{1}{4}$ | 0,84162(17) | 2,96(8) |
| S2 | 8 <i>g</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | 0,4651(2) | 0,65570(17) | 2,70(7) |
| S3 | 8 <i>g</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | 0,4551(2) | 0,95734(15) | 2,52(8) |

Tableau I-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau Li₁₀SnP₂S₁₂ NEI1

Un accord globalement bon, bien que non parfait, a été obtenu en considérant une phase minoritaire Li₂SnS₃ comme impureté (environ 6 % en masse selon l'affinement). Il est à noter que certains pics de cette impureté sont aussi décelables sur les diffractogrammes de poudre de Bron *et al.*, mais pas commentés par ces auteurs [115]. Les pics non-indexés (à environ 18°, 19° et 26° en 2 θ) pourraient correspondre à la phase Li₄SnS₄ [102]. En conclusion, le matériau est essentiellement composé de Li₁₀SnP₂S₁₂ de structure quadratique LGPS (groupe d'espace $P4_2/nmc$) avec des paramètres de maille ($a = b = 8,730(13) \text{ \AA}$, $c = 12,760(17) \text{ \AA}$) ainsi que des positions atomiques en accord avec la structure de Bron *et al.* ($a = b = 8,7057(4) \text{ \AA}$, $c = 12,7389(9) \text{ \AA}$) [115].

Dans la détermination structurale de Bron *et al.* (obtenue par DRX sur monocristaux), les taux d'occupation de l'étain et du phosphore en site 4d (α_{Sn1} et α_{P1} respectivement) ont été fixés à 0,5, le site 2a (ou 2b selon l'origine choisie pour le groupe d'espace) étant occupé à 100% par des phosphore. Dans notre cas, l'affinement de ces paramètres résulte en des taux d'occupation α_{Sn1} et α_{P1} de 0,515(1) et 0,485(1) respectivement. Kuhn *et al.* ont aussi affiné ces taux d'occupation dans l'affinement du diffractogramme de leur matériau. Ils en déduisent des valeurs affinées de 0,469(6) et 0,531(6) pour α_{Sn1} et α_{P1} respectivement [117]. Ainsi le composé obtenu par Kuhn contient sensiblement plus de phosphore en site 4d que notre matériau.

Les taux d'occupation sont directement liés à la composition de la phase de structure LGPS, soit au paramètre δ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$:

$$\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12} = \text{Li}_{10+\delta} \left[\text{Sn}_{\frac{1+\delta}{2}} \text{P}_{\frac{1-\delta}{2}} \right]_2^{4d} \text{P}^{2a/2b} \text{S}_{12}$$

Ainsi,

$$\delta = 2\alpha_{\text{Sn}1} - 1 \quad \text{et} \quad \delta = 1 - 2\alpha_{\text{P}1}$$

On en déduit que, d'après le résultat de l'affinement Rietveld, la composition de la phase de structure LGPS de notre matériau est $\text{Li}_{10,03}\text{Sn}_{1,03}\text{P}_{1,97}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,03(1)$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$, soit approximativement $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$), alors que celle du matériau de Kuhn *et al.* est d'environ $\text{Li}_{9,94}\text{Sn}_{0,94}\text{P}_{2,06}\text{S}_{12}$ ($\delta = -0,062(6)$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$) [117]. Dans les deux cas la composition de la phase LGPS est très proche de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ d'après la DRX. L'étude de Hori *et al.* sur la solution solide $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ne discute pas ces paramètres de taux d'occupation. Il semblerait que les compositions des phases étudiées aient été déterminées à partir de celles des précurseurs [118].

Avant la publication de la structure par Bron *et al.* [115], nous avons tenté d'indexer le diffractogramme de notre matériau avec deux autres modèles structuraux existants dans la littérature : la maille monoclinique thio-LiSICON type II déterminée par Kanno *et al.* dans le cas du $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ [6] et la maille utilisée par le groupe de Ceder pour ses calculs [114,121].

La **Figure I.2** représente le résultat de l'affinement Le Bail (affinement simple des paramètres de maille et des largeurs de raies et ne tenant pas compte des positions atomiques) du diffractogramme avec la maille thio-LiSICON type II de Kanno (groupe d'espace $P2_1/m$). Dans ce cas, l'affinement est beaucoup moins bon ($P2_1/m$, $a = 13,5672(2)$ Å, $b = 23,0983(4)$ Å, $c = 18,2791(3)$ Å, $\beta = 92,050(13)^\circ$, $R_{wp} = 23,4\%$, $R_{Bragg} = 2,81\%$, $\chi^2 = 6,95$). Le modèle structural présentant énormément de réflexions, seule l'analyse de 10 à 25 ° en 2 θ est pertinente. Il peut être noté, par exemple, que le pic expérimental à 13,5 ° en 2 θ n'est pas compatible avec le modèle théorique, pour lequel deux pics sont calculés par l'affinement. Ainsi, cet affinement montre clairement que la structure thio-LiSICON ne correspond pas à celle de notre matériau.

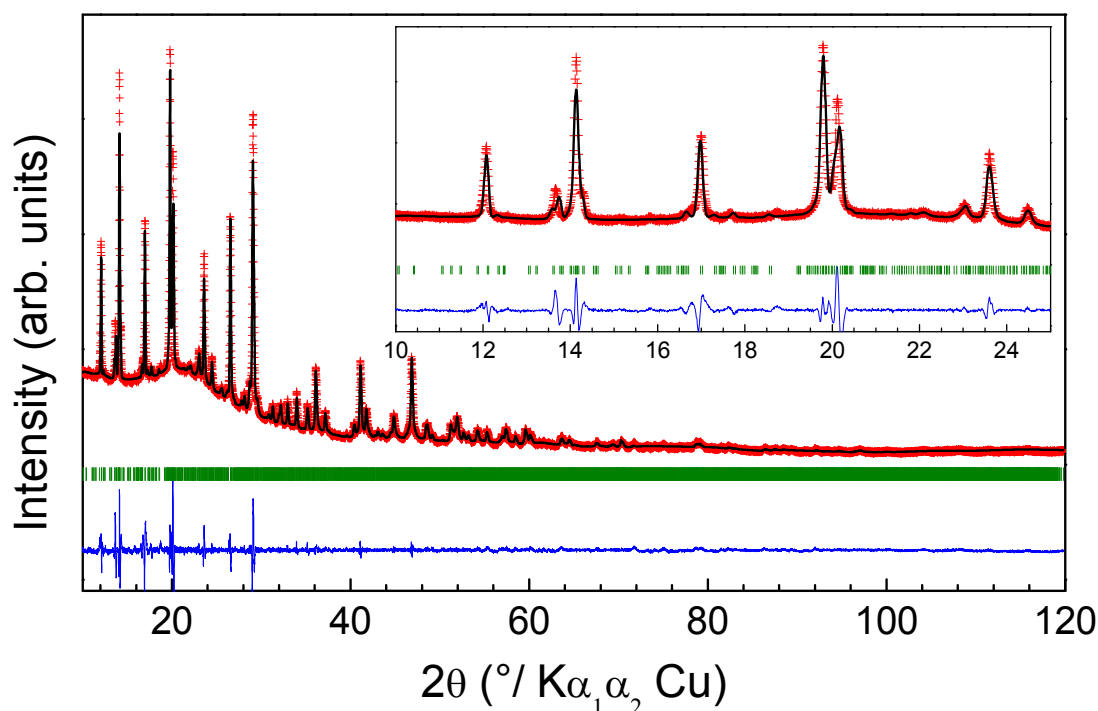


Figure I.2 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et affinement Le Bail basé sur une structure thio-LiSICON [6]

Un point intéressant est aussi de comparer la structure LGPS résolue expérimentalement à celle calculée par modélisation. La **Figure I.3** représente le résultat de l'affinement Le Bail du diffractogramme avec la maille utilisée par le groupe de Ceder pour ses calculs sur les phases LGPS. Cette structure a été obtenue comme suit : en partant de la structure expérimentale avec des occupations partielles, plusieurs structures ordonnées ont été construites. Parmi ces structures, les trente possédant les plus faibles énergies électrostatiques ont été sélectionnées et relaxées par DFT. La structure possédant la plus faible énergie DFT ne présente plus alors une structure quadratique, mais une distorsion triclinique (groupe d'espace $P1$). En se basant sur cette structure, l'affinement Le Bail est encore moins bon que dans le cas de la maille thio-LiSICON ($P1$, $a = 8,64449(17) \text{ \AA}$, $b = 8,93543(16) \text{ \AA}$, $c = 13,1873(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,9144(18)^\circ$, $\beta = 91,0237(15)^\circ$, $\gamma = 89,6605(16)^\circ$, $R_{wp} = 28,2 \%$, $R_{Bragg} = 4,11 \%$, $\chi^2 = 10$). Le zoom de 10 à 25° en 2θ montre clairement que ce modèle structural ne correspond pas à notre matériau, puisque le pic expérimental à $13,5^\circ$ en 2θ n'existe pas dans le DRX théorique, montrant que la phase LGPS (ordonnée) calculée par Ceder présente une structure différente de celle obtenue expérimentalement.

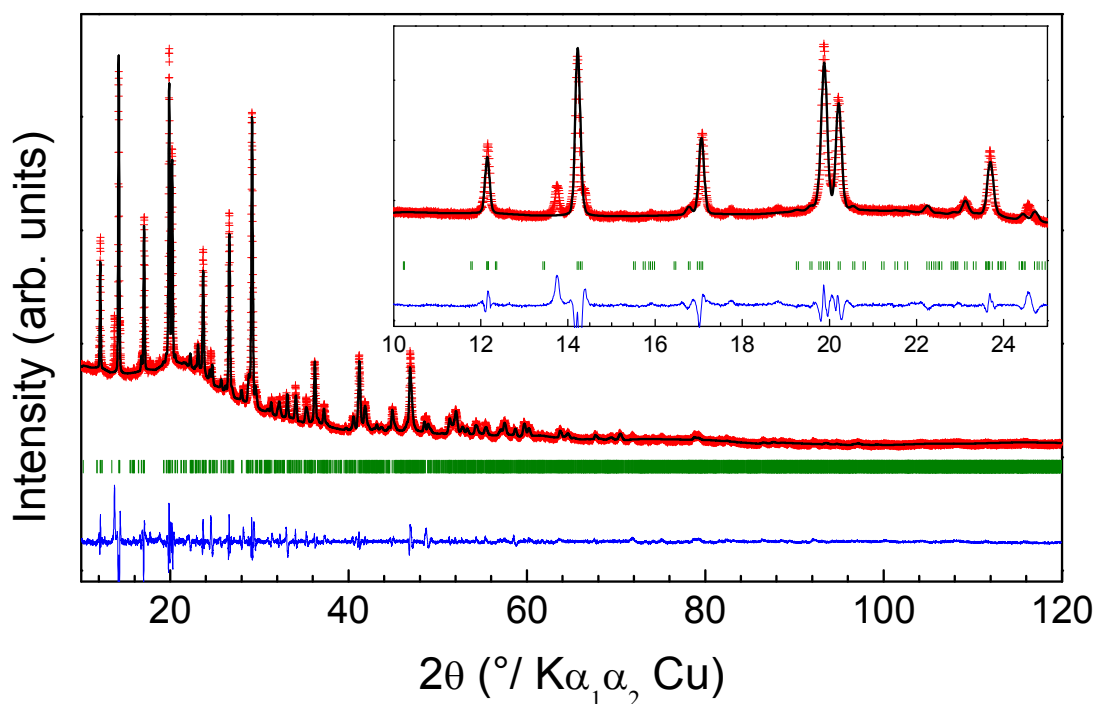


Figure I.3 : Diffractogramme en capillaire de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}\text{NEI1}$ et affinement Le Bail basé sur une structure LGPS calculée [114,121]

Comme le montre l'affinement Rietveld à la **Figure I.1**, le matériau est aussi composé de Li_2SnS_3 en impureté. Il est donc intéressant de caractériser cette phase, afin de connaître son impact sur les propriétés du matériau.

2. Préparation et caractérisation par DRX de l'impureté Li_2SnS_3

Préparation : Basée sur la publication de Kuhn et al. [131], la préparation de Li_2SnS_3 a été faite comme suit : Li_2S (Sigma Aldrich, 99,9% de pureté), Sn (Sigma Aldrich, 99,8% de pureté) et du soufre (ProLabo 99,5% de pureté) sont mélangés en proportion stœchiométrique dans un mortier. La poudre est alors placée dans un creuset de carbone vitreux, lui-même placé dans un tube de silice. Toutes ces opérations sont faites dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le tube est

ensuite scellé sous vide et traité thermiquement à 750°C pendant 24 heures (montée et descente en température de 1°C.min⁻¹).

DRX: L'acquisition des diffractogrammes est faite en configuration capillaire, en utilisant le diffractomètre Panalytical Empyrean (voir I-A-1.).

La résolution de la structure de Li_2SnS_3 est récente : Kuhn *et al.* l'ont publiée en 2013 par diffraction sur monocristal [131]. A l'instar des matériaux d'électrode tels que Li_2MnO_3 , Li_2SnS_3 présente une structure lamellaire basée sur des feuillets d'octaèdres $(\text{Sn}, \text{Li})\text{S}_6$ et des feuillets d'octaèdres LiS_6 appelés interfeuillelet. Deux variétés de structure sont évoquées par Kuhn *et al.* selon la méthode de préparation : une structure rhomboédrique (groupe d'espace : $R\bar{3}m$) obtenue par refroidissement par trempe et une structure monoclinique (groupe d'espace : $C2/c$) pour un monocristal obtenu par refroidissement lent [131]. La seconde correspond à des feuillets Li/Sn quasi-ordonnés (un faible taux d'échange Li/Sn est considéré par les auteurs suite à leur affinement Rietveld) empilés suivant une séquence différente de celle de la structure idéale de Li_2MnO_3 (groupe d'espace : $C2/m$) [132] conduisant à la structure représentée à la **Figure I.4**).

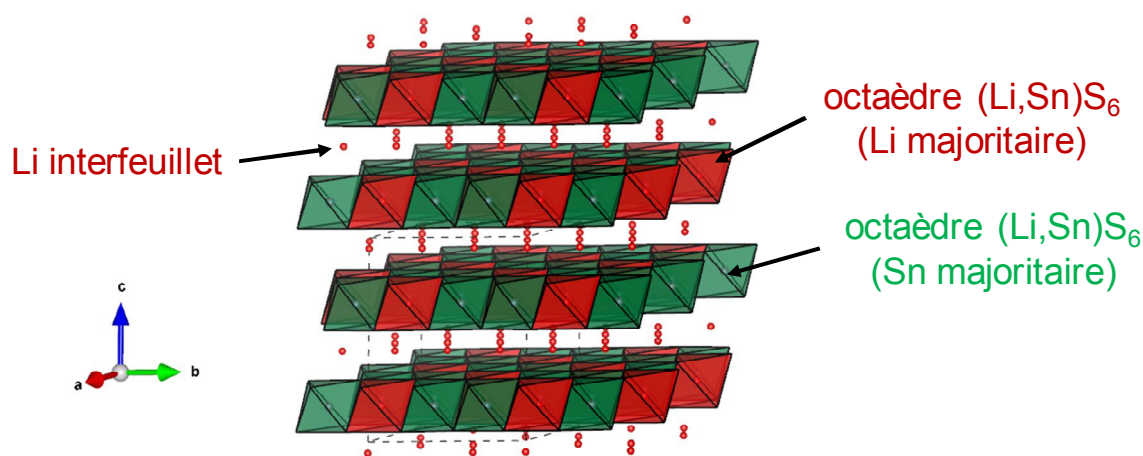


Figure I.4 : Li_2SnS_3 de structure monoclinique d'après Kuhn *et al.* [131]

La variante de structure rhomboédrique de Li_2SnS_3 évoquée par Kuhn semble correspondre à une occupation statistique des ions Li et Sn dans le feuillet.

La **Figure 1.5** représente le résultat des affinements du diffractogramme de notre matériau sur la base de la structure monoclinique de Kuhn *et al.* pour Li_2SnS_3 .

L'affinement Le Bail semble montrer un bon accord avec le groupe d'espace et les paramètres de maille proposés par Kuhn *et al.* ($C2/c$, $a = 6,3961(7) \text{ \AA}$, $b = 11,0893(13) \text{ \AA}$, $c = 12,4151(14) \text{ \AA}$, $\beta = 99,860(2)^\circ$) [131]. Cependant, lorsque l'on essaie de prendre en compte les intensités des raies de diffraction en tenant compte des positions atomiques (affinement Rietveld), l'affinement est peu satisfaisant. Il nous a été impossible d'obtenir un meilleur affinement qu'en fixant les positions atomiques et taux d'occupation aux valeurs publiées par Kuhn *et al.* [131] (les caractéristiques du diffractomètre ne nous permettent pas d'affiner les paramètres liés aux lithium). Il est alors difficile de faire coïncider le modèle structural, déterminé par Kuhn *et al.* par diffraction sur monocristal, et le diffractogramme de poudre expérimental. Par la suite, on peut noter que Brant *et al.* ont également eu des difficultés à affiner un diffractogramme de RX synchrotron de poudre avec la structure obtenue par DRX monocristal [133]. Ces difficultés proviendraient selon ces auteurs de variations structurales dans la poudre polycristalline. Ces variations structurales ont aussi été observées dans l'étude des monocristaux de Li_2SnS_3 : Brant *et al.* ont constaté que la structure du matériau était différente d'un cristal à un autre, avec des variations notamment sur les taux d'occupation Sn/Li. Le meilleur affinement pour le DRX synchrotron a été obtenu en considérant des sites mixtes pour tous les sites lithium et étain (feuillets et interfeuille) [133].

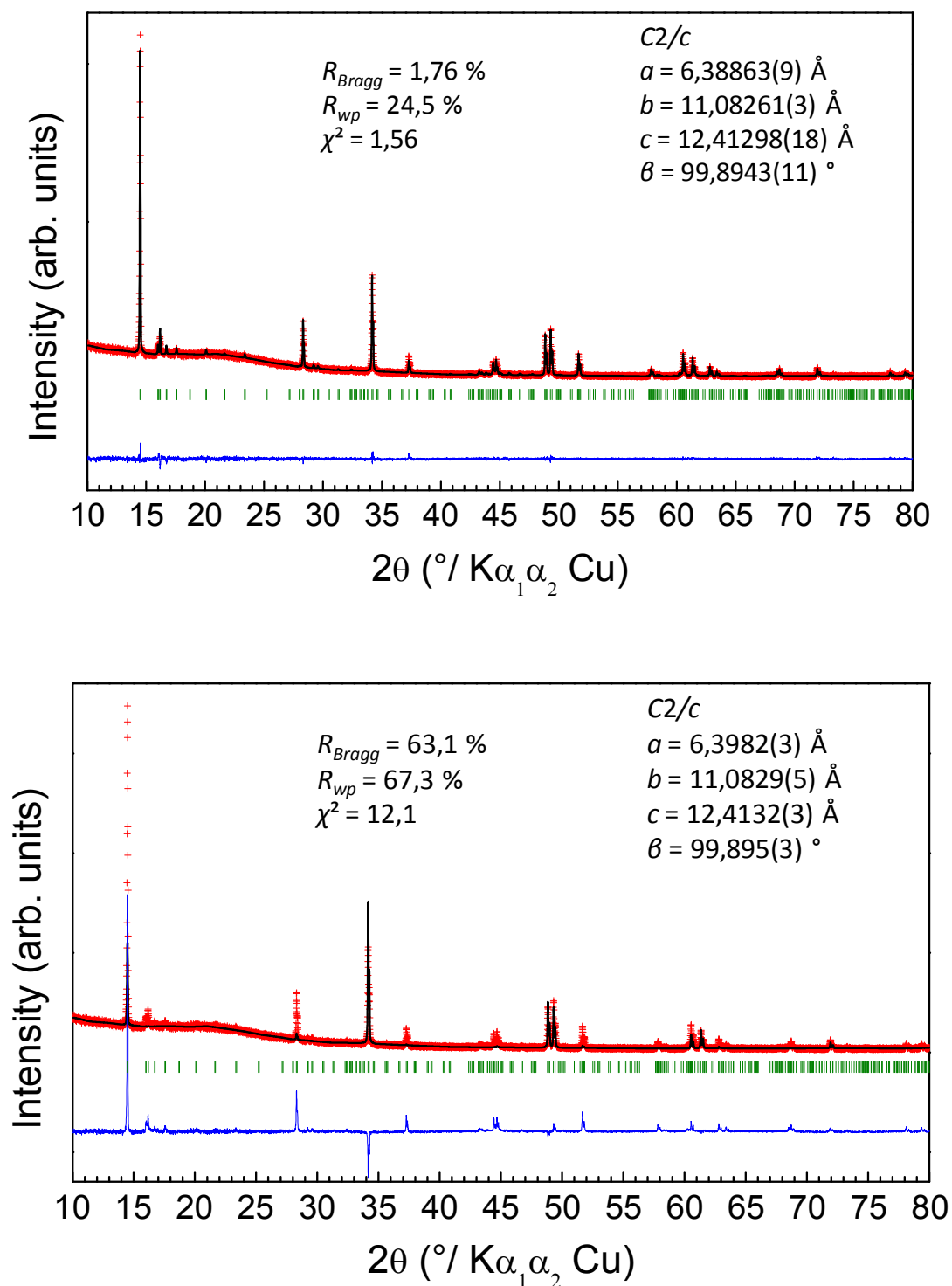


Figure I.5 : Diffractogrammes de Li_2SnS_3 avec affinement Le Bail (haut) et tentative d'affinement Rietveld (bas) basé sur la structure de Kuhn et al. [131]

Nous avons aussi essayé d'effectuer un affinement en nous basant sur la structure de Li_2MnO_3 publiée par Stroebel et al. (groupe d'espace : $C2/m$) [132]. Comme indiqué plus haut, cette

structure correspond à un empilement régulier de feuillets (Li,Sn) ordonnés identiques et d'interfeuille (Li). Nous avons alors remplacé avant l'affinement les oxygène par des soufre et le manganèse par l'étain. La **Figure I.6** représente le résultat de l'affinement Rietveld obtenu à partir de cette structure ordonnée.

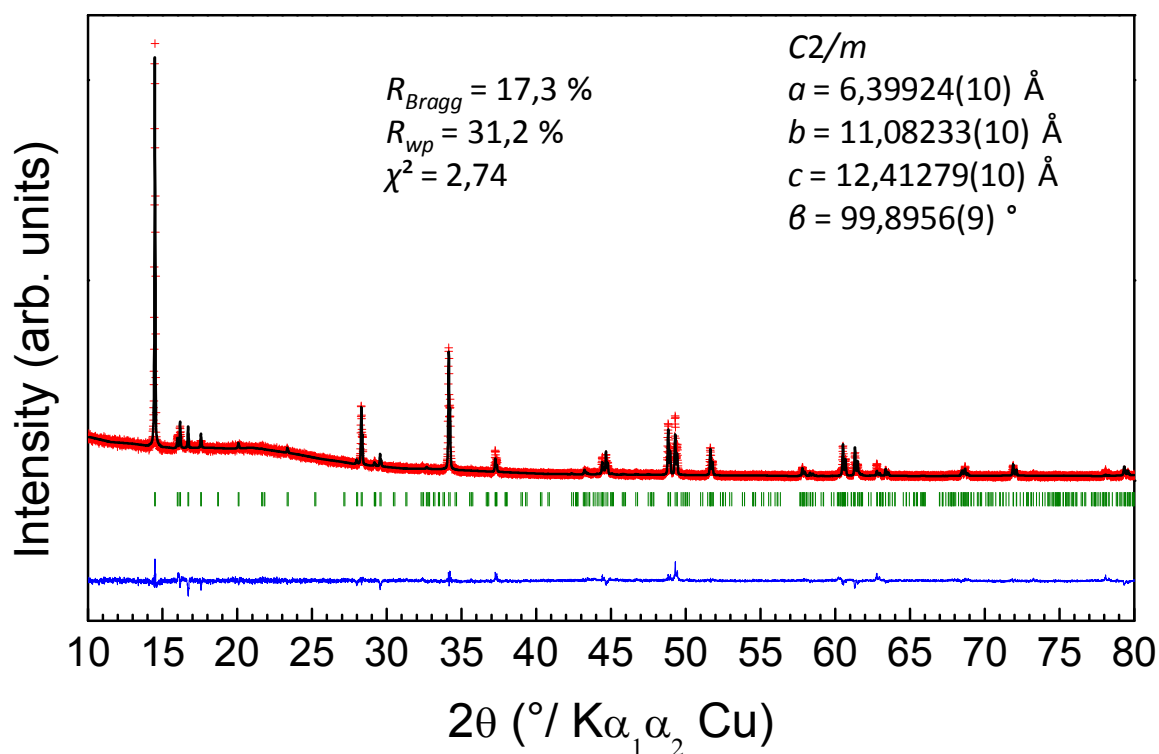


Figure I.6 : Diffractogramme de Li_2SnS_3 avec affinement Rietveld
basé sur la structure de Stroebel et al. [132]

Comme le montrent les facteurs de qualité et la figure, le résultat de l'affinement est plus proche du diffractogramme expérimental que les affinements à partir du modèle de structure de Kuhn *et al.* [131]. Pourtant comme le montre la **Figure I.7**, représentant la structure obtenue après affinement des différents paramètres, le résultat de l'affinement est physiquement irréaliste. Il correspondrait à une structure présentant des octaèdres LiS_6 trop volumineux, avec des distances Li-S supérieures à 3,159 Å, et des octaèdres SnS_6 très déformés, avec des longueurs de liaisons Sn-S comprises entre 2,177 Å et 3,704 Å.

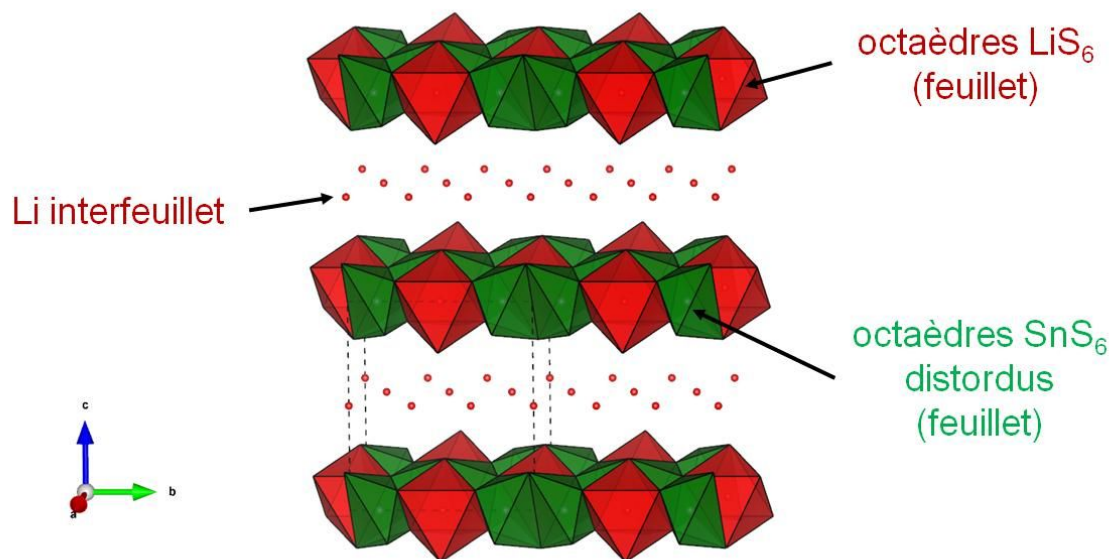


Figure I.7 : Structure de Li_2SnS_3 après affinement de la Figure I.6

En conclusion, la structure précise de Li_2SnS_3 n'est pas clairement établie, et elle diffère très probablement d'un échantillon à l'autre, voire au sein d'une même poudre polycristalline. Comme dans le cas de Li_2MnO_3 [134], la présence probable de fautes d'empilements (mais sur la base d'une séquence différente) rend l'analyse des diffractogrammes par affinement Rietveld problématique, et des simulations au moyen du logiciel DIFFAX [135] seraient nécessaires, mais sortent du cadre de ce travail.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure que nous avons préparé la phase Li_2SnS_3 , que nous caractériserons par la suite par différentes méthodes sachant qu'elle est présente dans notre matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

B/ Caractérisation par RMN

Lors de ce travail, dans le cadre du RS2E, nous avons développé une collaboration avec Elodie Salager du CEMHTI d'Orléans, sur la caractérisation par RMN des matériaux $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Les caractérisations par RMN du ^{31}P ont également pu être réalisées à l'ICMCB, les autres (RMN ^{119}Sn et RMN 2D) ayant été réalisées par le CEHMTI.

1. Caractérisation par RMN ^{31}P et corrélation P-P

RMN 1D : Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés à 121,5 MHz avec un spectromètre Bruker Avance III possédant un aimant de 7 T. Les rotors de 2,5 mm de diamètre sont remplis en boîte à gants. Ils sont soumis pendant les mesures RMN simple pulse à une rotation à l'angle magique de 30 kHz. Les pulses à 90° sont de 1 μs , et le délai entre chaque pulse est de 1000 s afin de permettre une relaxation complète et une analyse quantitative des spectres. Les intensités relatives de chaque signal ont été évaluées en utilisant le logiciel DMfit [136], avec une précision au pourcent près.

RMN 2D : Le spectre de RMN 2D a été réalisé au CEMHTI par Elodie Salager sur un spectromètre Bruker Avance avec un aimant de 4,7 T. Les rotors, préalablement remplis en boîte à gants, sont soumis à une rotation à l'angle magique de 5 kHz. Le spectre de RMN 2D de recouplage dipolaire homonucléaire P-P double quanta a été obtenu avec une séquence d'impulsions de type POST-C7.

La **Figure I.8** représente le spectre de RMN MAS 1D du ^{31}P obtenu pour le matériau. Quatre signaux sont observés.

Afin de déterminer si ces signaux proviennent d'espèces appartenant à la même phase ou à des impuretés, dans le cadre de notre collaboration avec le CEMHTI d'Orléans, Elodie Salager a mesuré des spectres de RMN 2D du ^{31}P de type « POST-C7 » qui permettent de mettre en évidence l'existence ou non d'une interaction dipolaire entre les noyaux de P correspondant aux différents signaux du spectre 1D.

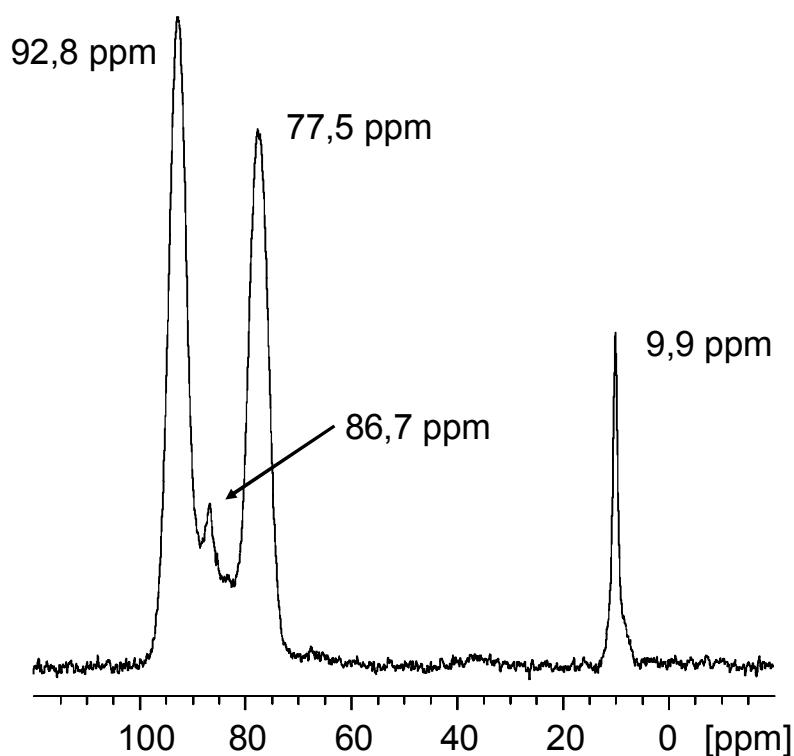


Figure I.8 : Spectre RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$.

Dans ces conditions, le spectre ne comporte pas de bande de rotation

La **Figure I.9** représente la carte de RMN 2D POST-C7, indiquant les corrélations P-P dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Les signaux sur la diagonale représentent les corrélations entre des phosphore de même nature (autocorrélation). Les signaux (« cross-peaks ») en dehors de cette diagonale indiquent les corrélations entre des phosphore de déplacements chimiques différents (i.e. de nature différente). Ainsi, les seuls signaux donnant clairement lieu à des corrélations sont ceux résonnant à 92,8 et 77,5 ppm, montrant qu'ils correspondent à deux types de phosphore du même matériau, les autres signaux correspondant a priori à des phosphore appartenant à des impuretés.

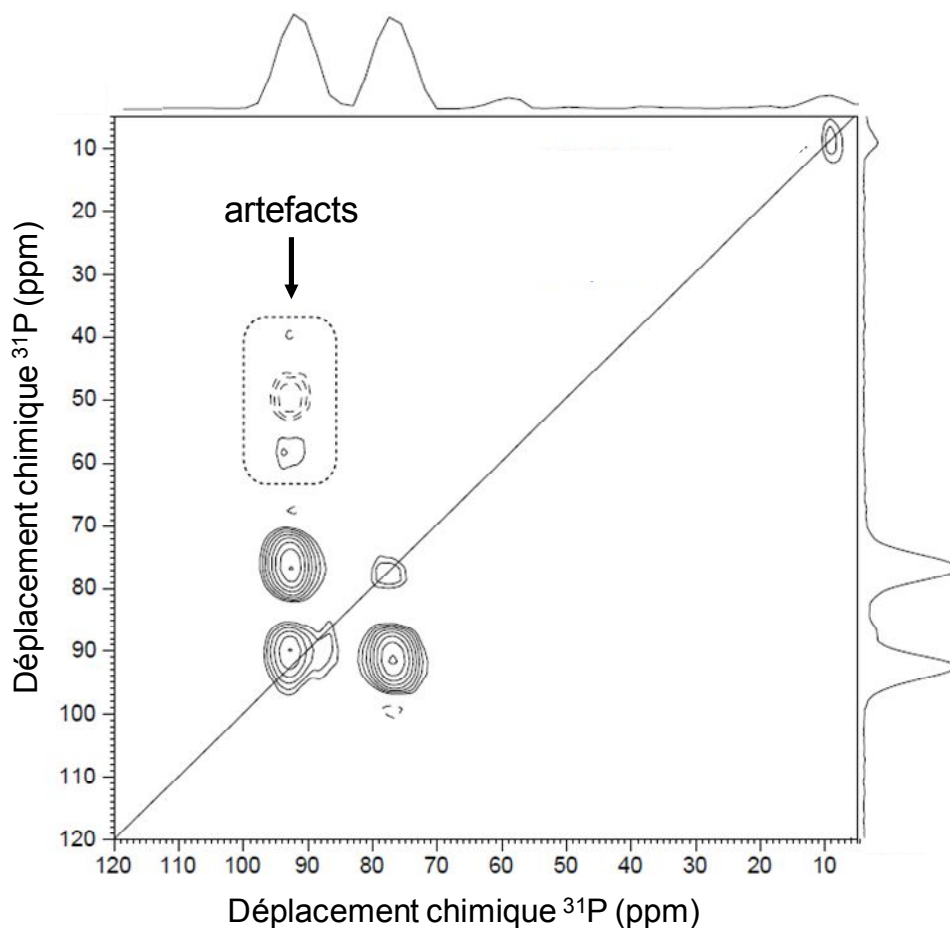


Figure 1.9 : Spectre RMN 2D/POST-C7 de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1

Sur cette base, et celles de la discussion qui suit, nous proposons les attributions suivantes pour les différents signaux:

- signal à 9,9 ppm correspondant aux phosphore de Li_3PO_4 (7,5 % des phosphore)
- signal à 86,7 ppm correspondant aux phosphore de Li_3PS_4
- signaux à 77,5 et 92,8 ppm correspondant aux phosphore de la phase de structure LGPS.

Notons que les mesures initiales faites au CEMHTI en utilisant des conditions légèrement différentes (séquence d'écho de Hahn, champ de 9,4 T, rotation de 5 kHz) aboutissent à un spectre identique pour la partie sulfures, la relaxation complète de la partie oxyde n'ayant pas été complètement atteinte.

La présence des signaux des phases Li_3PO_4 et Li_3PS_4 nous a amenés à nous intéresser à ces deux phases.

a) Analyse des signaux associés à Li_3PO_4

Il existe deux principales variétés structurales pour Li_3PO_4 : $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (groupe d'espace $Pmn2_1$) et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (groupe d'espace $Pmnb$). La phase thermodynamiquement stable à température ambiante est $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, alors que $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ peut être obtenue de façon métastable à cette température [107]. La différence entre les deux structures réside dans l'orientation des tétraèdres PO_4 : ils sont orientés dans le même sens pour la phase beta ; ils sont orientés « up » et « down » pour la phase gamma, les tétraèdres dans le même sens formant alors un réseau en zigzag comme on peut le voir sur la **Figure I.10**.

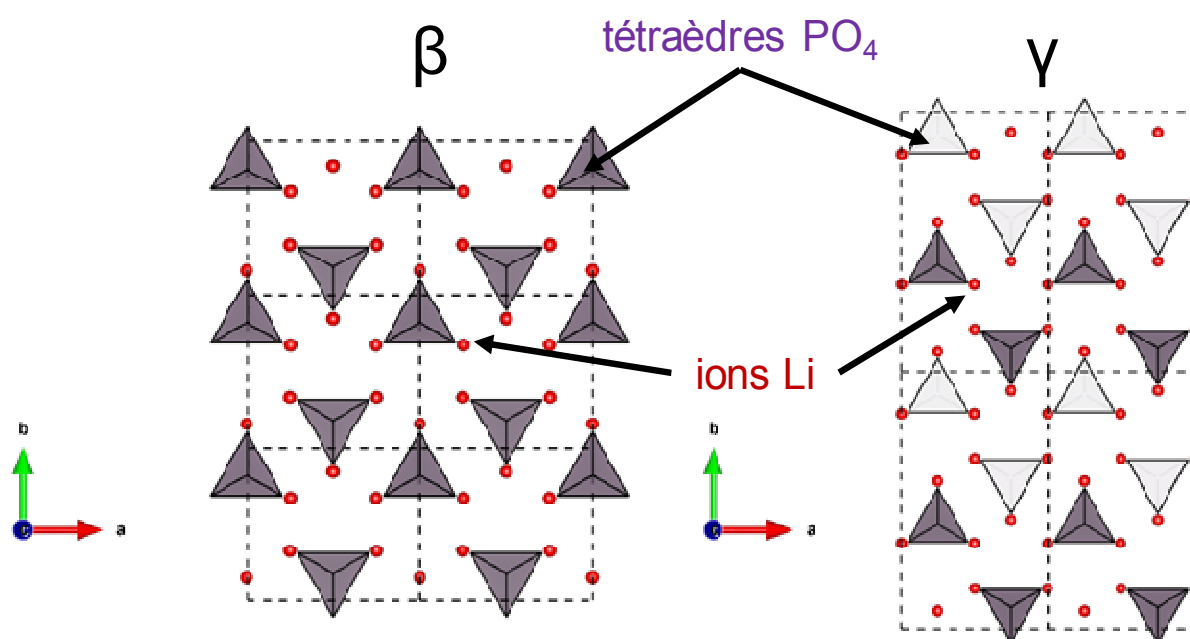


Figure I.10 : Structure de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (gauche) et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (droite)

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'étude claire avec une distinction entre les signaux de RMN du ^{31}P de ces deux phases. Nous avons donc entrepris d'analyser les signaux de ces deux phases et de déterminer celle présente en impureté dans notre matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

La **Figure I.11** représente une superposition des spectres de notre matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (commercial – Sigma Aldrich) et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (fourni par Yue Deng, doctorant, et Christian Masquelier du LRCS).

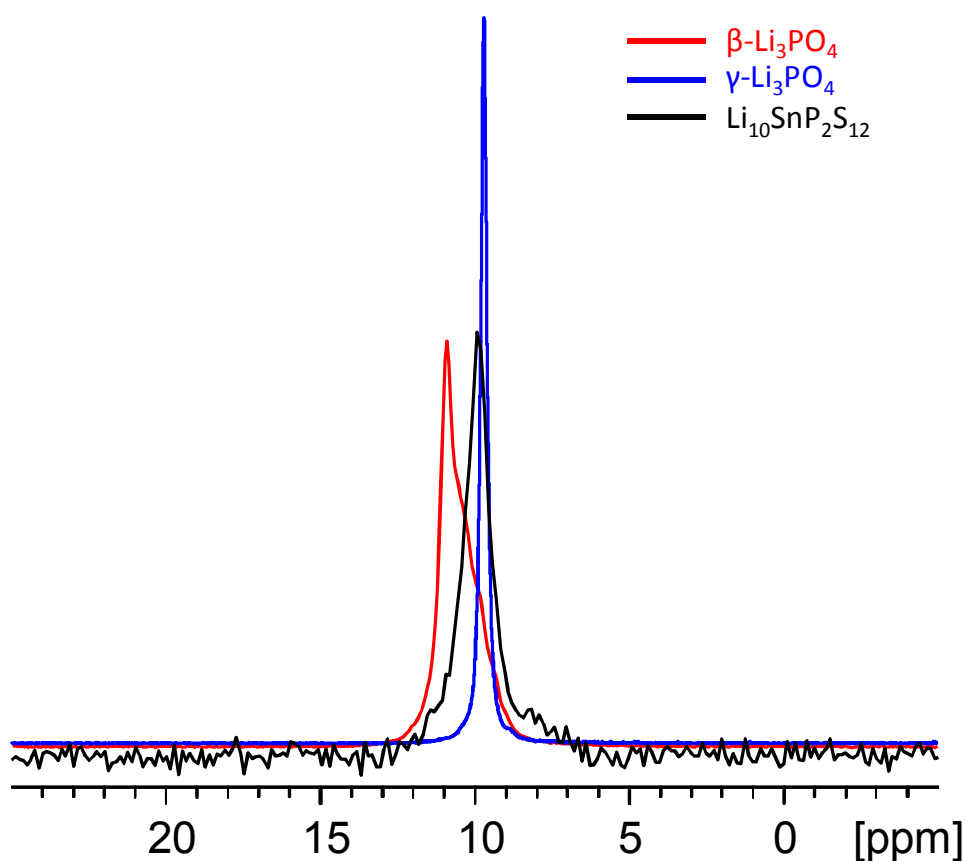


Figure I.11 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (zone des PO_4)

Le signal de la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (en bleu) présente une seule contribution fine à 9,7 ppm, en bon accord avec le site cristallographique unique de phosphore dans ce matériau. Par contre, le signal de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (en rouge) présente plusieurs contributions dont la principale à 11 ppm environ, alors que cette structure ne comprend également qu'un seul type de phosphore. Il semble donc que ce matériau, dont les raies de diffraction sont relativement larges, ne présente pas la structure idéale, et nous pensons que l'orientation des tétraèdres PO_4 peut y être perturbée sous forme de domaines. Nous n'avons en effet pas réussi à obtenir un affinement Rietveld convenable du diffractogramme du matériau Li_3PO_4 commercial en total accord avec la structure $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, alors que l'affinement Rietveld, effectué par Yue Deng, sur $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, montre que ce dernier est pur [137].

Par comparaison, il semble donc que le Li_3PO_4 présent en impureté dans le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 soit $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (métastable, mais qui présente le même type d'orientation des tétraèdres PS_4 que la structure LGPS), avec cependant un signal plus large. Cette impureté n'est pas visible par DRX, soit à cause de la faible quantité dans le matériau, soit parce que les cristallites de la phase sont

trop petits pour diffracter, ce qui pourrait aussi conduire à des distorsions structurales liées aux effets de surface et donc à l'élargissement du signal de RMN du P observé.

b) Analyse du signal de type Li_3PS_4

Comme nous l'avions indiqué dans la partie A (III-A-2.), il existe très peu d'études par RMN du ^{31}P des phases Li_3PS_4 . L'étude récente de Gobet *et al.* permet la distinction du déplacement chimique du phosphore de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (isostructural de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$) et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (isostructural de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$). Ce déplacement chimique est de 88,2 ppm pour le phosphore dans $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et 86,3 ppm pour le phosphore dans $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [111]. Ainsi il apparaît que le signal à 86,7 ppm correspond à celui de phosphore d'une phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ en impureté ; on peut noter qu'il s'agit là encore de la variété métastable de cette phase, avec le même type d'orientation des tétraèdres PS_4 que la structure LGPS. Tout comme $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ cette impureté n'est pas visible par DRX, soit à cause de la faible quantité dans le matériau, soit parce que les cristallites de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ sont trop petits pour diffracter.

c) Analyse des signaux de la structure LGPS

Les deux principaux signaux du spectre RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ sont attribués comme suit :

- signal à 92,8 ppm, d'intensité $I(\text{P}_{4d})$, correspondant aux phosphore du site mixte (Sn1/P1) $4d$ de la structure LGPS
- signal à 77,5 ppm, d'intensité $I(\text{P}_{2a/2b})$, correspondant aux phosphore P2 du site $2a$ ou $2b$ (100 % phosphore) de la structure LGPS.

Cette attribution est basée sur les études de Kuhn *et al.* par RMN-MAS du ^{31}P de phases de structure LGPS (Si, Ge, Sn) comme évoqué dans la partie A [116,117]. De plus, le rapport des intensités de ces signaux, qui est directement lié à la quantité relative de phosphore en site $2a/2b$ et en site $4d$ dans la maille, nous permet de remonter à la composition exacte de la phase de structure LGPS et aux taux d'occupation α_{Sn1} et α_{P1} en site $4d$:

$$\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12} = \text{Li}_{10+\delta} \left[\text{Sn}_{\frac{1+\delta}{2}}\text{P}_{\frac{1-\delta}{2}} \right]_2^{4d} \text{P}_{2a/2b}\text{S}_{12}$$

Ainsi,

$$\frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})} = \frac{2 \cdot \frac{1-\delta}{2}}{1} = 1 - \delta \quad i.e. \quad \delta = 1 - \frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})}$$

$$\alpha_{Sn1} = \frac{1 + \delta}{2} \quad \text{et} \quad \alpha_{P1} = \frac{1 - \delta}{2}$$

$$\alpha_{Sn1} = \frac{2 - \frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})}}{2} \quad \text{et} \quad \alpha_{P1} = \frac{\frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})}}{2}$$

$$\alpha_{Sn1} = 1 - \frac{1}{2} \frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})} \quad \text{et} \quad \alpha_{P1} = \frac{1}{2} \frac{I(P_{4d})}{I(P_{2a/2b})}$$

La désomation présentée à la **Figure I.12** considère des signaux symétriques pour les deux pics de phosphore du matériau. Clairement, elle ne prend pas en compte un certain nombre de composantes situées entre ces signaux, en plus du signal bien défini correspondant à $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (noté sur **Figure I.12**). Dans ces conditions, les magnitudes relatives des deux signaux conduisent aux taux d'occupation : $\alpha_{Sn1} = 0,39$ et $\alpha_{P1} = 0,61$, significativement différents de ceux obtenus par affinement Rietveld ($\alpha_{Sn1} = 0,515$ et $\alpha_{P1} = 0,485$). La résolution de l'expérience bidimensionnelle ne permet pas de savoir si une partie des signaux non pris en compte dans la désomation pourrait correspondre à des phosphore de la structure LGPS.

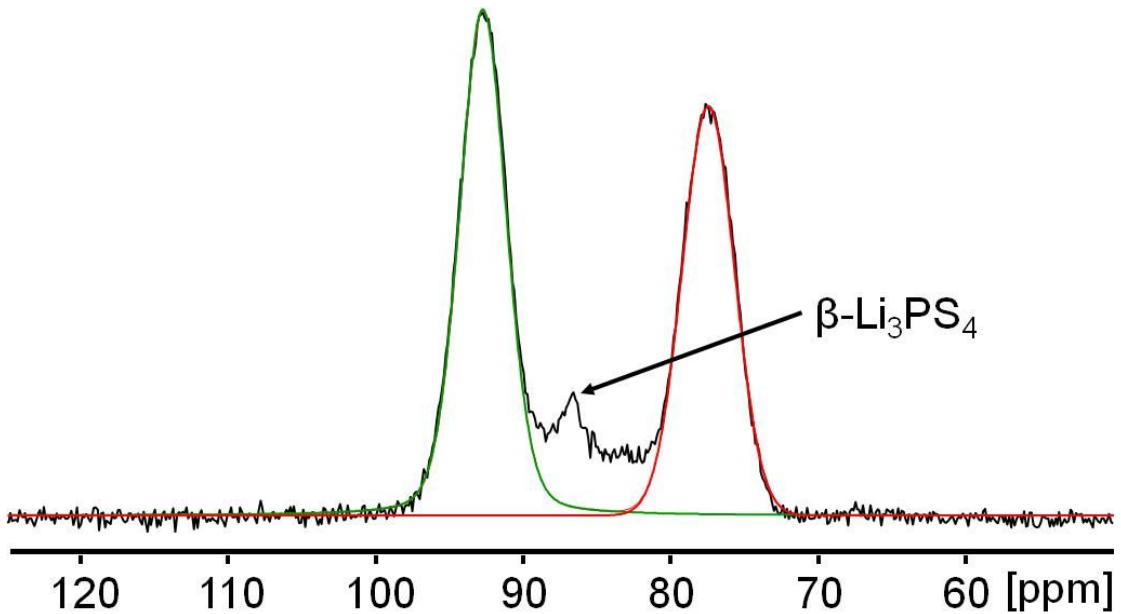


Figure I.12 : Désomation des signaux des phosphore de la structure LGPS

2. Caractérisation par RMN du ^{119}Sn et corrélation Sn-P (avec Elodie Salager/CEMHTI)

a) Caractérisation par RMN du ^{119}Sn

Les spectres de RMN du ^{119}Sn ont été enregistrés au CEMHTI sur différents spectromètres à différents champs. Les rotors, préalablement remplis en boîte à gants, sont soumis pendant les mesures de RMN simple pulse à une rotation à l'angle magique à différentes vitesses de rotation.

Comme nous l'avons vu précédemment, le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 contient du Li_2SnS_3 en impureté. Il n'existe à notre connaissance dans la littérature aucune étude de Li_2SnS_3 par RMN du ^{119}Sn . Nous avons donc également étudié le spectre de RMN du ^{119}Sn de Li_2SnS_3 afin d'interpréter au mieux celui de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Ce travail a été effectué au CEMHTI par Elodie Salager dans le cadre du RS2E.

La **Figure I.13** représente le spectre de RMN –MAS du ^{119}Sn de Li_2SnS_3 . Un seul signal est observé pour un déplacement chimique de -766,7 ppm. Ceci correspond à celui de l'étain dans les feuillettes de la structure de Li_2SnS_3 , en bon accord avec le signal de Na_2SnS_3 publié par Mundus *et al.* [138] Comme nous l'avons vu plus haut (voir I-), l'étain se trouve dans deux sites principaux dans la structure de Li_2SnS_3 . Ces sites se trouvent au centre d'octaèdres SnS_6 quasi identiques et présentent des environnements Li,Sn identiques. Ainsi, du point de vue de la RMN du ^{119}Sn , les deux sites de l'étain sont équivalents, expliquant que l'on n'observe qu'un seul signal sur le spectre de la **Figure I.13**.

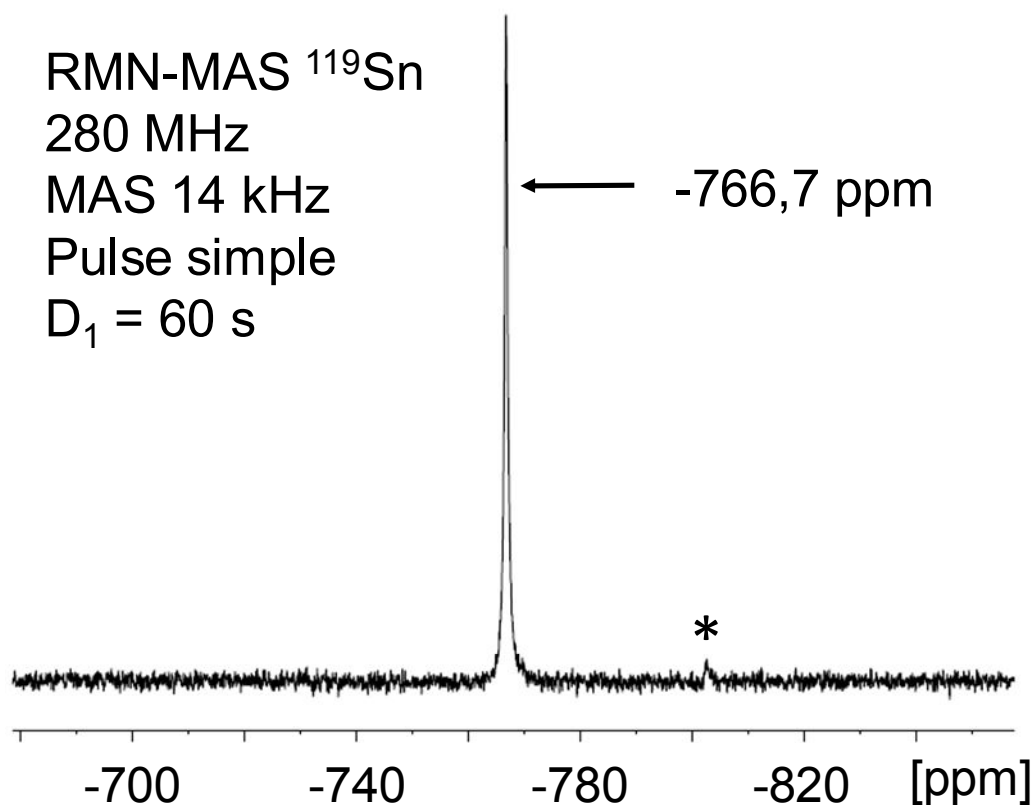


Figure I.13 : Spectre RMN-MAS ^{119}Sn de Li_2SnS_3 .

Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation

La **Figure I.14** représente les spectres de RMN du ^{119}Sn de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Les signaux mesurés se répartissent sur une gamme de déplacement chimique d'environ 1000 ppm. Deux spectres ont alors été mesurés : un spectre sur une large gamme de déplacement chimique présentant tous les signaux des étain dans l'échantillon, et un spectre sur une gamme de déplacement chimique plus restreinte autour des principaux signaux (gamme d'environ 400 ppm autour d'un déplacement chimique de 100 ppm).

A partir du spectre de RMN du ^{119}Sn mesuré sur Li_2SnS_3 précédent (**Figure I.13**), il est possible d'affirmer que le signal à -776,6 ppm correspond à celui de l'étain dans Li_2SnS_3 . Vu la longueur possible des temps de relaxation T_1 pour le ^{119}Sn et le rapport signal/bruit des spectres obtenus, il a été impossible de s'assurer que tous les signaux sont relaxés, et donc que les spectres sont quantitatifs. Nous ne pouvons donc pas discuter les quantités relatives des différents types d'étain sur la base de la RMN.

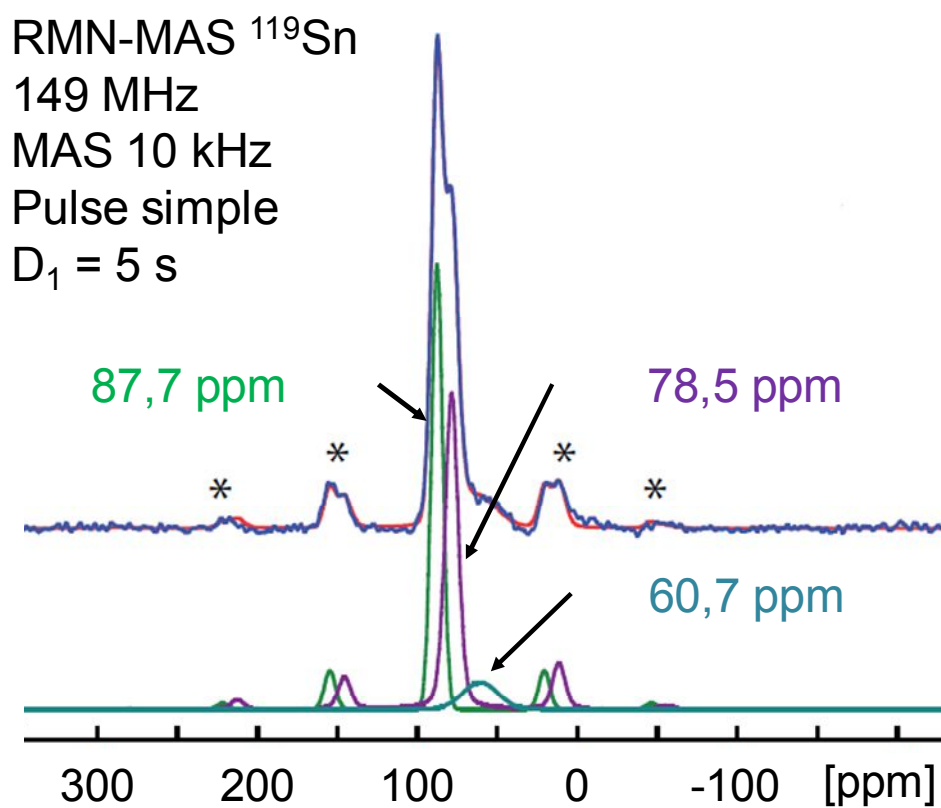
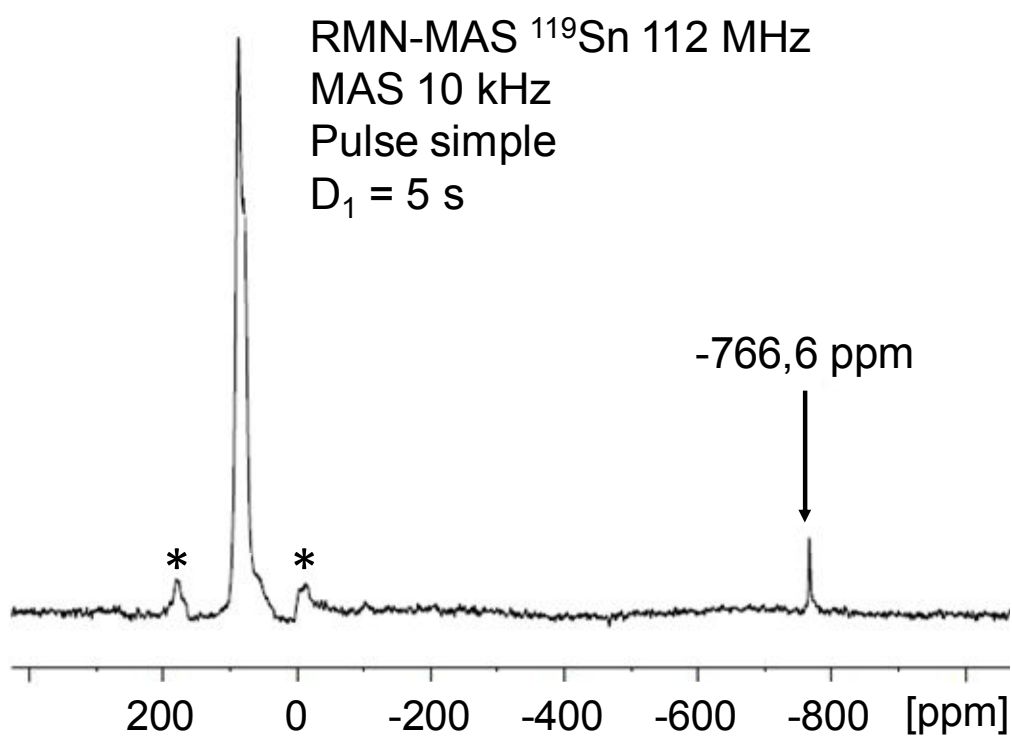


Figure I.14 : Spectres de RMN-MAS du ^{119}Sn de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ mesurés
 sur une large gamme de déplacement chimique (haut)
 et sur une gamme de déplacement chimique autour des signaux principaux (bas).
 Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation.

Le deuxième spectre de la **Figure I.14** a été mesuré sur une gamme de déplacement chimique réduite autour des principaux signaux pour avoir une meilleure résolution. Un petit épaulement apparaît à 60,7 ppm. En se basant sur les travaux de Kaib *et al.* [102], il est possible d'affirmer que ce signal correspond à celui d'un étain dans une phase Li_4SnS_4 . Là encore, nous ne pouvons pas discuter la quantité relative de Sn dans cette phase, mais cette observation est en bon accord avec celle faite sur la base de la DRX (pics de très faibles intensités à environ 18° , 19° et 26° en 2θ , voir I-A-1). Finalement, les deux principaux signaux à 78,5 ppm et 87,7 ppm correspondraient à l'étain de la phase de structure LGPS. Le fait que deux signaux soient observés alors que l'étain se trouve dans un seul site cristallographique sera discuté à l'aide d'une modélisation de ces signaux, de même que pour le cas du ^{31}P .

b) Corrélation Sn-P de la structure LGPS

Le spectre RMN 2D a été réalisé au CEMHTI par Elodie Salager sur un spectromètre Bruker Avance avec un aimant de 4,7 T. Les rotors, préalablement remplis en boîte à gants, sont soumis à une rotation à l'angle magique de 14 kHz. Le spectre de RMN 2D de recouplage dipolaire hétéronucléaire Sn-P double quanta a été obtenu avec une séquence d'impulsions de type REDOR-HMQC.

La **Figure I.15** représente les spectres de RMN 2D REDOR, permettant d'analyser les corrélations Sn-P de la phase LGPS. Deux temps de recouplage REDOR ont été utilisés. Pour une première mesure avec un temps de recouplage REDOR de $2 \times 7,3$ ms, il est possible d'observer clairement une corrélation entre les signaux des phosphore de la structure LGPS et ceux des signaux de l'étain identifiés précédemment comme étant ceux de la structure LGPS. Cela indique que les étain et les phosphore correspondant à ces signaux appartiennent à la même phase LGPS. Ainsi, nous pouvons confirmer l'attribution des signaux de RMN du ^{119}Sn effectuée précédemment (voir I-B-2-a)).

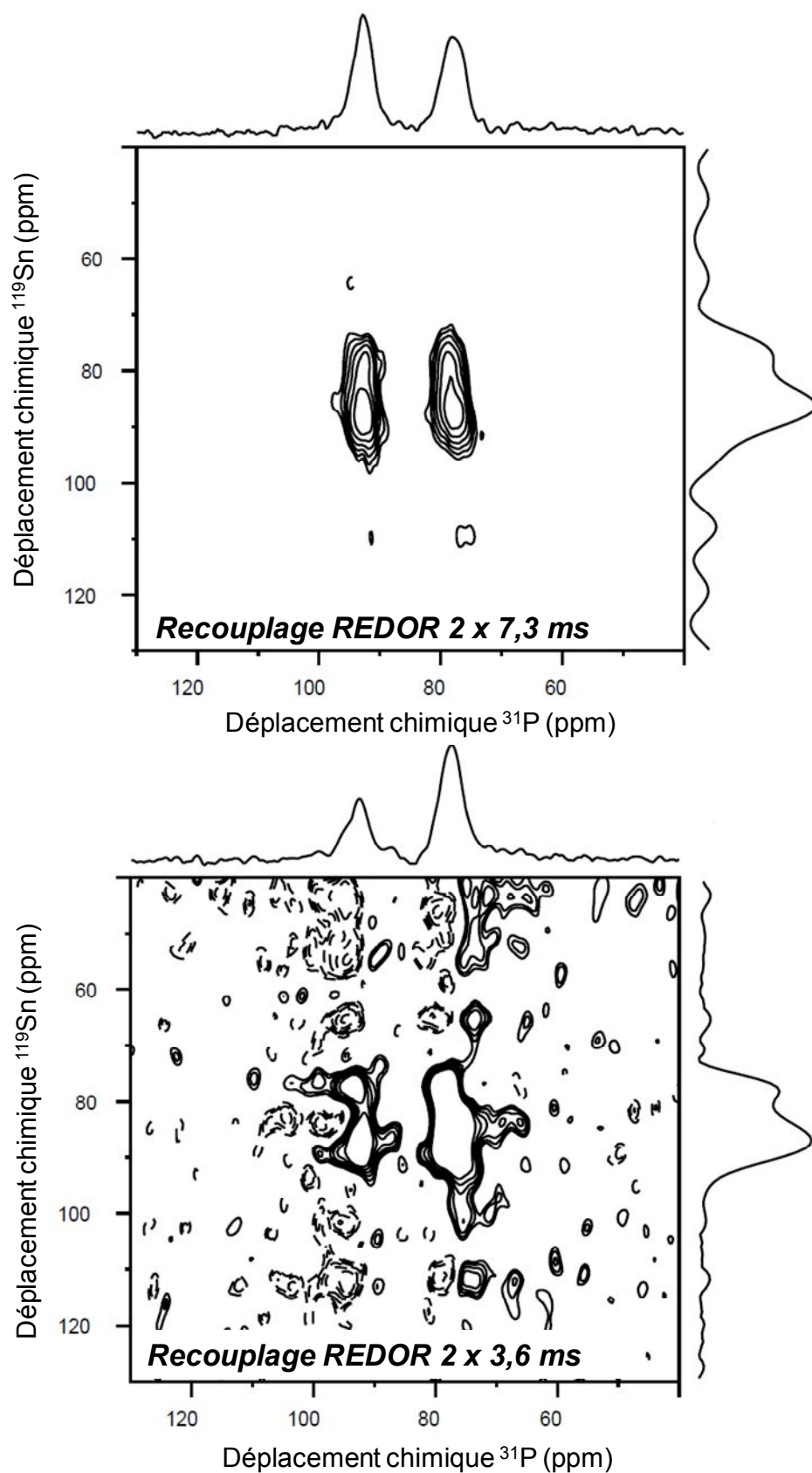


Figure I.15 : Spectres de RMN 2D/REDOR de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 pour un temps de recouplage REDOR de 2 x 7,3 ms (haut) et de 2 x 3,6 ms (bas)

L'utilisation d'un temps de recouplage REDOR plus court ($2 \times 3,6$ ms) fait apparaître beaucoup d'artefacts liés au faible rapport signal/bruit. Il permet cependant d'analyser plus précisément les corrélations Sn-P. On remarque sur le deuxième spectre 2D REDOR que le signal du phosphore P_A à 77,5 ppm corrèle plus avec les signaux d'étain que celui du phosphore P_B à 92,8 ppm. Cette corrélation plus marquée pourrait avoir deux origines : soit P_A est à une distance plus courte du premier étain que P_B , soit P_A est proche de plus d'étain que P_B . D'un point de vue cristallographique basé sur la structure publiée par Bron *et al.* [115], le phosphore P1 (site mixte) est à une distance d'environ 6,37 Å de l'étain le plus proche (site mixte), et le phosphore P2 (site 100% phosphore) est à une distance d'environ 4,96 Å de l'étain le plus proche (site mixte). Notre raisonnement nous conduit alors à l'attribution des signaux RMN ^{31}P suivant :

- Le signal P_A à 77,5 ppm correspond au phosphore P2 (100% phosphore)
- Le signal P_B à 92,8 ppm correspond au phosphore P1 (site mixte)

Cette attribution confirme ainsi celle faite par Kuhn *et al.* discutée précédemment [116].

3. Compréhension des signaux de RMN : étude calculatoire (avec Elodie Salager/CEMHTI)

Alors que l'attribution des deux pics pour les deux types de phosphore de la structure LGPS est claire, il n'y a pas de réelle base à l'attribution des signaux d'autres sulfures apparentés et notamment les thio-LiSICON. En fait, il n'existe pas, à notre connaissance, de publication sur la caractérisation par RMN ^{31}P de ce dernier type de composés.

Dans les oxydes, les déplacements chimiques permettent de différencier les entités PO_4 appelées $Q^{(n)}$, selon le paramètre n (nombre d'oxygène pontant parmi les 4 liés au phosphore).

En 1990, Eckert *et al.* [110] ont mentionné que les groupements $Q^{(n)}\text{PS}_4$ observés dans les verres $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ et les composés cristallins apparentés mènent à un recouvrement des signaux de RMN du ^{31}P sur une gamme de déplacements chimiques plus étroite que celle des oxydes correspondant. Ainsi, ces auteurs ont analysé ces signaux en se basant sur l'anisotropie de déplacement chimique plutôt que sur les déplacements chimiques eux-mêmes. Ils ont observé le signal du phosphore de " Li_3PS_4 " (entité $Q^{(0)}$) à 88,4 ppm, en se basant sur le matériau de structure orthorhombique publié par l'équipe de Mercier avec un groupe d'espace $Pnma$ (i.e. $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ selon la nomenclature publiée plus tard par Homma *et al.*) [103,106].

C'est seulement en 2014 que Bishoff *et al.* ont publié la première discrimination de composés $Q^{(n)}$ de sulfures en utilisant des mesures de RMN haute résolution. Dans cette étude, les espèces $Q^{(0)}$ (tétraèdres PS_4^{3-} isolés) présentent un déplacement chimique à environ 83 ppm dans les verres $0,5Na_2S + 0,5[xGeS_2 + (1-x)PS_{5/2}]$ [139].

Comme nous l'avons vu précédemment, Gobet *et al.* ont finalement clarifié les signaux de RMN du ^{31}P de la forme thermodynamiquement stable $\gamma-Li_3PS_4$ (88,2 ppm) et de la forme métastable $\beta-Li_3PS_4$ (86,3 ppm) [111]. Il apparaît donc rétrospectivement que la variété étudiée par Eckert *et al.* est en fait $\gamma-Li_3PS_4$ [110]. Il n'existe ainsi à notre connaissance aucune étude portant sur la compréhension des déplacements chimiques des entités $Q^{(n)}$ dans les sulfures présentés ci-dessus, y compris les matériaux de structures LGPS.

Lors de notre collaboration, nous avons ainsi essayé de comprendre les déplacements chimiques de signaux de RMN des phases de structures LGPS, notamment de déterminer quels facteurs structuraux pourraient influencer sur leurs valeurs. Pour cela, une partie du travail effectué par le CEMHTI a consisté à déterminer par calcul les déplacements chimiques de RMN du ^{31}P et du ^{119}Sn dans des configurations modèles. Notre travail, quant à nous, a consisté à corréler les valeurs calculées aux paramètres structuraux pertinents.

La stratégie utilisée pour le calcul est la suivante :

- Le calcul ne pouvant être effectué avec des occupations partielles, il est nécessaire de considérer des structures ordonnées (avec des taux d'occupation de sites égaux à 1) correspondant au mieux à la structure LGPS expérimentale (structure désordonnée avec des occupations partielles pour certains lithium et $\alpha_{Sn1} = \alpha_{P1} = 0,5$ dans le site mixte). La structure LGPS expérimentale est alors décrite comme une superposition de ces structures calculées. En tenant compte du nombre de positions pour les lithium en occupation partielle dans la structure expérimentale (36 positions dans la maille), le nombre de structures modèles à calculer serait alors très important. Afin de réduire le nombre de telles structures, la stratégie a consisté à remplacer les lithium en occupation partielle par des charges délocalisées [140]. Il ne reste donc plus que le lithium en sites octaédriques. Par ailleurs, grâce au logiciel « Supercell » développé par Kirill S. Okhotnikov et S. Cadars du CEMHTI, les occupations partielles des atomes d'étain et de phosphore ont été traduites en une superposition de structures contenant les atomes localisés (occupation égale à 1), tout en respectant les symétries de la maille et les taux d'occupation α_{Sn1} et α_{P1} .
- Nous avons choisi de n'utiliser qu'une maille (contenant deux unités formulaires $Li_{10}SnP_2S_{12}$) pour garder des temps de calculs raisonnables par la suite. Dans ce cas,

l'ensemble des structures cristallines ordonnées nécessaires pour la description correcte de la structure LGPS expérimentale se réduit à trois structures pour des raisons de symétrie. Elles sont appelées structure 1, structure 2 et structure 3. Les différences entre ces structures résident dans les positions des phosphore et des étain en sites mixtes (4d). Pour plus de clarté, les différents sites des cations sont numérotés comme le montre la **Figure I.16** :

- Les sites 1 à 4 correspondent à ceux des lithium (notés Li1, Li2, Li3 et Li4). Il s'agit des Li en position octaédrique (en site 4d), les autres Li en occupation partielle ayant été remplacés par une charge positive globale.
- Les sites 5 et 6 correspondent à ceux des phosphore en site 2a/2b selon le choix d'origine pour la maille (100% phosphore expérimentalement) notés P5 et P6.
- Les sites 7 à 10 correspondent à ceux des étain et phosphore en site 4d (site mixte expérimental) notés Sn7, Sn8, P8, Sn9, P9, Sn10 et P10.

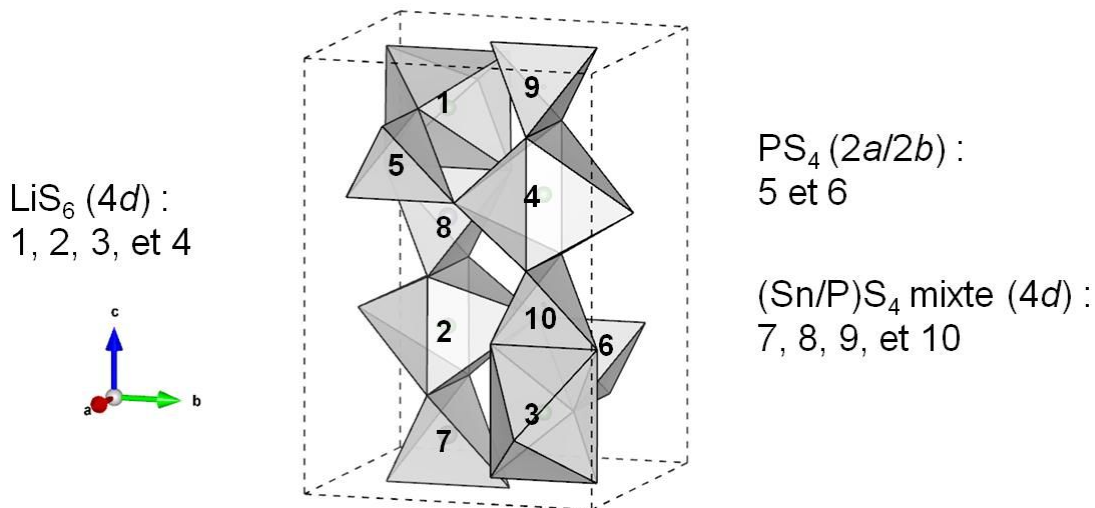


Figure I.16 : Structure cristalline LGPS et numérotation des sites cationiques

- Les positions des atomes dans ces structures sont ensuite affinées (en conservant les paramètres de maille expérimentaux) par calcul DFT périodique en utilisant le logiciel CASTEP. Les trois structures cristallines optimisées sont représentées en **Figure I.17**.

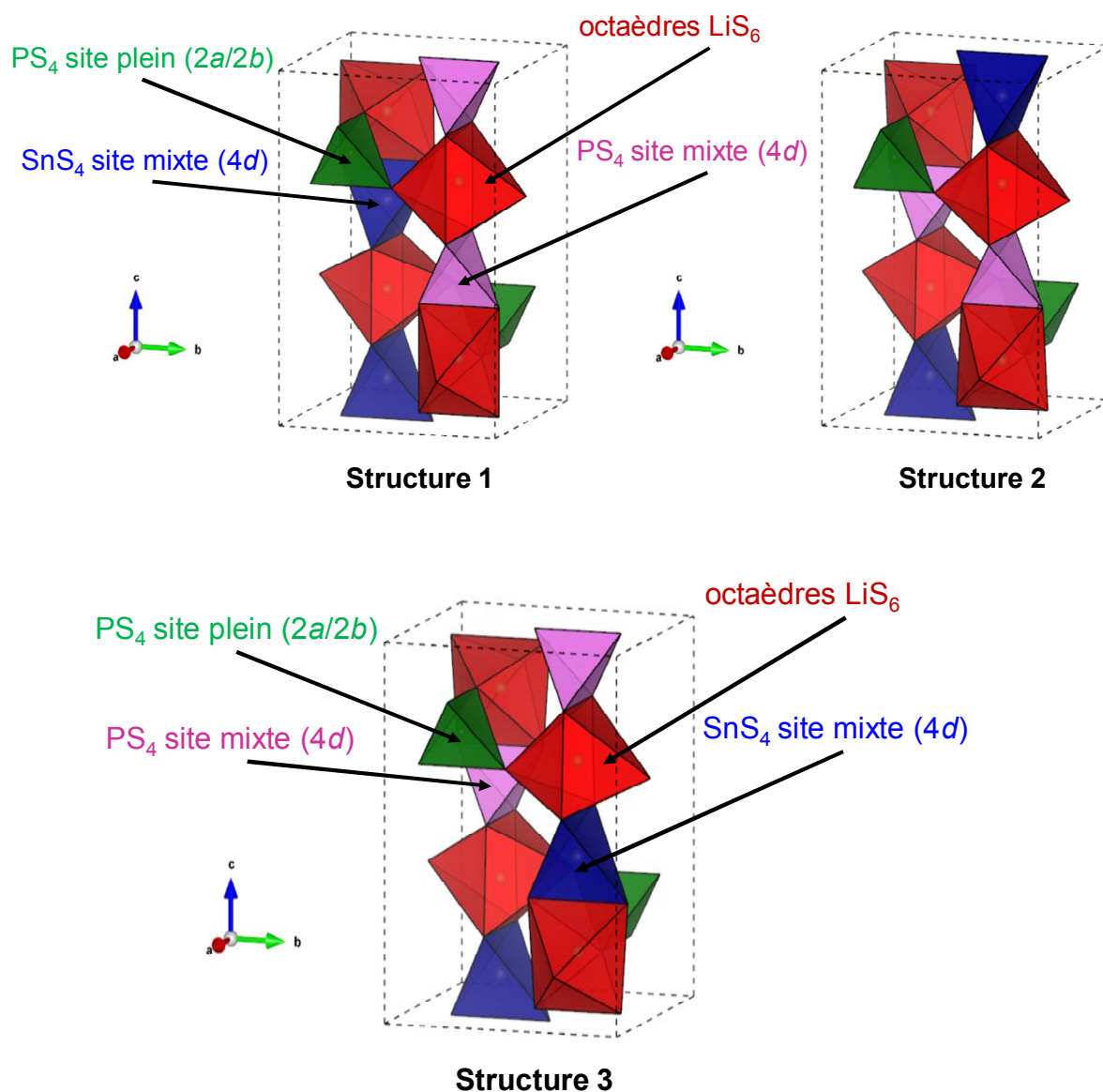


Figure I.17 : Structures cristallines calculées par CASTEP

Le logiciel CASTEP est également capable de calculer les blindages de champ magnétique dans la structure LGPS (méthode GIPAW). Ces blindages au site des différents noyaux de phosphore sont ensuite traduits en déplacements chimiques de RMN à partir d'une base de données interne du CEMHTI. Les valeurs de ces déplacements chimiques calculés (arrondies au centième près) sont résumées dans le **Tableau I-2**.

| | Déplacements chimiques des P (ppm) | | | | | | Déplacements chimiques des Sn en site 4d (ppm) | | | |
|--------------------|------------------------------------|-------|-----------|-------|------------|-------|--|--------|-------------|--------|
| | P site 2a/2b | | P site 4d | | | | | | | |
| | P5 | P6 | | | | | | | | |
| Structure 1 | 79,66 | 79,66 | P9 | 91,60 | P10 | 91,61 | Sn7 | 130,35 | Sn8 | 130,35 |
| Structure 2 | 79,54 | 79,54 | P8 | 93,13 | P10 | 93,13 | Sn7 | 151,83 | Sn9 | 151,83 |
| Structure 3 | 73,76 | 82,92 | P8 | 92,78 | P9 | 92,77 | Sn7 | 150,71 | Sn10 | 150,71 |

Tableau I-2 : Déplacements chimiques calculés du phosphore et de l'étain en fonction de la structure

a) Compréhension des déplacements chimiques du phosphore

Comme nous l'avons déjà vu, la structure LGPS présente deux sites cristallographiques distincts pour le phosphore : le phosphore P1 en site mixte avec l'étain Sn1 (site 4d) et le phosphore en site 2a/2b. Les valeurs des déplacements chimiques calculés des phosphore au **Tableau I-2** mettent en évidence aussi deux déplacements chimiques distincts proches des valeurs mesurées (77,5 ppm et 92,8 ppm), ce qui valide la procédure de calcul de ces déplacements, ainsi que l'attribution des signaux aux deux types de phosphore de la structure. Notons que dans tous les cas, les valeurs calculées des déplacements chimiques des deux phosphore de la maille sont identiques pour chacun des sites, à l'exception des deux phosphore des sites 2a/2b pour la structure 3.

Pour comprendre cette différence dans le déplacement chimique des phosphore en site 2a/2b, nous nous sommes intéressés à l'influence de la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches, décrite dans le **Tableau I-3**. La structure 3 présente des occupations différentes pour les deux phosphore dans ces sites mixtes les plus proches (quatre phosphore et quatre étain), contre deux phosphore et deux étain pour tous les phosphore des deux autres structures. Ces distributions sont effectivement corrélées avec les déplacements chimiques calculés. Globalement, plus il y a d'étain dans les sites mixtes les plus proches, plus le déplacement chimique des phosphore en site 2a/2b est grand.

| | Structure 1 | | Structure 2 | | Structure 3 | |
|-----------|--|--|--|--|--|--|
| | Déplacements chimiques des ^{31}P (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches | Déplacements chimiques des ^{31}P (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches | Déplacements chimiques des ^{31}P (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches |
| P5 | 79,66 | P9 (x2) et Sn8 (x2) | 79,54 | P8 (x2) et Sn9 (x2) | 73,76 | P8 (x2) et P9 (x2) |
| P6 | 79,66 | P10 (x2) et Sn7 (x2) | 79,54 | P10 (x2) et Sn7 (x2) | 82,92 | Sn7 (x2) et Sn10 (x2) |

Tableau I-3 : Effet de la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches sur le déplacement chimique des phosphore en site 2a/2b

Une telle distribution n'est pas clairement observée sur le signal du phosphore en site 2a/2b. Nous avons tout de même évoqué plus haut le fait que l'intensité relative de ce pic seul est déficitaire dans la mesure où elle conduit à des taux d'occupation dans le site mixte différents de ceux déduits de l'affinement Rietveld du diffractogramme (voir I-B-1.c)). La question de l'intensité située entre les deux pics de RMN serait donc renforcée par ces calculs.

De plus, nous pouvons noter un accord calculs/expérience moins bon dans le cas des déplacements chimiques des phosphore en site 2a/2b (différence allant d'environ 2 ppm à 5 ppm) que pour les phosphore en site mixte (différence maximum de 1,2 ppm). Or, ces derniers ne sont pas affectés par une distribution Sn/P puisque le site cationique (hors lithium) le plus proche est occupé à 100% par le phosphore. Il semble donc que la distribution Sn/P ait une légère influence sur le signal du phosphore du site 2a/2b, mais la distribution effective dans le matériau ne peut pas en être déduite.

Quoi qu'il en soit, l'observation la plus marquante est la reproduction par le calcul de la différence nette de déplacement chimique entre les deux sites cristallographiques. Nous avons alors essayé de rapprocher les valeurs calculées avec les paramètres des structures cristallines. L'idée est de trouver une corrélation entre les valeurs de ces déplacements chimiques et ces paramètres structuraux.

Le premier paramètre qui nous semble, au départ, pouvoir avoir un effet sur le déplacement chimique est la longueur de liaison P-S. La **Figure I.18** représente l'évolution des déplacements chimiques du phosphore en fonction de la longueur moyenne des liaisons P-S. Les distances P-S moyennes varient très peu (contrairement aux déplacements chimiques), et aucune corrélation entre les distances P-S et les déplacements chimiques n'apparaît clairement. De même aucune corrélation n'apparaît avec la distorsion des tétraèdres.

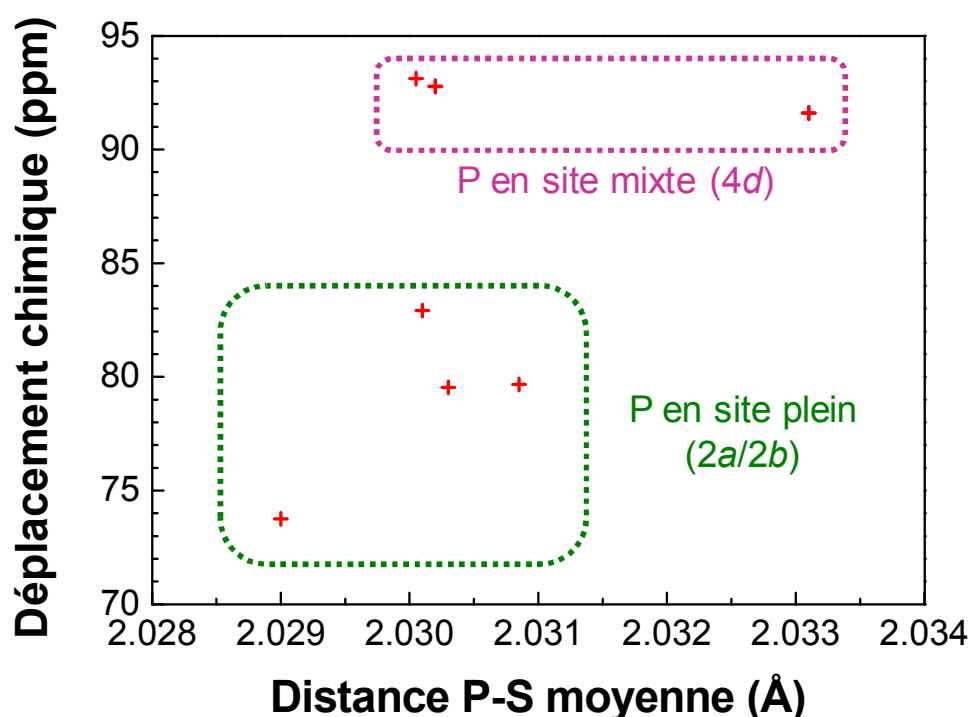


Figure I.18 : Influence de la distance P-S sur les déplacements chimiques des phosphore

Un autre élément peut aussi avoir un effet sur les déplacements chimiques : la présence de lithium en site octaédrique. Pour chaque soufre, il existe un lithium de ce type à une distance inférieure à 5 Å. Ce lithium forme une liaison (essentiellement ionique) avec le soufre, qui a très certainement un effet sur les propriétés de la liaison P-S antagoniste (pour chaque liaison P-S, il y a une liaison S-Li antagoniste). Nous avons donc cherché à savoir s'il y avait une corrélation entre la longueur de cette liaison S-Li antagoniste et les déplacements chimiques calculés des phosphore correspondant. La **Figure I.19** représente l'évolution des déplacements chimiques des phosphore en fonction de la distance Li-S moyenne antagoniste correspondante. On remarque une baisse du déplacement chimique calculé avec l'augmentation de la longueur S-Li antagoniste. Cette décroissance est même presque linéaire, si on exclut les phosphore en site 2a/2b de la structure 3, pour laquelle la distribution Sn/P des sites mixtes les plus proches est différente (voir point précédent). Cette baisse des déplacements chimiques des phosphore avec des distances S-Li plus grandes est aussi constatée dans nos mesures expérimentales : les déplacements chimiques des phosphores des deux sites cristallographiques sont respectivement de 77,5 ppm et 92,8 ppm pour des distances S-Li antagonistes correspondantes de 2,748 Å environ et 2,661 Å environ respectivement (les distances ont été déduites de l'affinement Rietveld du diffractogramme du matériau). La différence entre les distance des liaisons

antagonistes S-Li en fonction de la nature du phosphore (site mixte ou site plein) correspond à l'agencement différent des PS_4 par rapport aux LiS_6 . Dans le cas des phosphore en site plein ($2a/2b$), les tétraèdres PS_4 partagent chaque sommet avec un LiS_6 . Les tétraèdres PS_4 avec le phosphore en site mixte ($4d$) partagent quant à eux une arête avec les LiS_6 . Sur la base d'un raisonnement par liaisons antagonistes pour le soufre, on peut donc considérer que, plus la liaison P-S est covalente (sous l'effet de liaisons antagonistes S-Li plus longues, donc plus ioniques), plus le déplacement chimique du phosphore est faible, c'est-à-dire plus le noyau de P est écranté du champ magnétique externe.

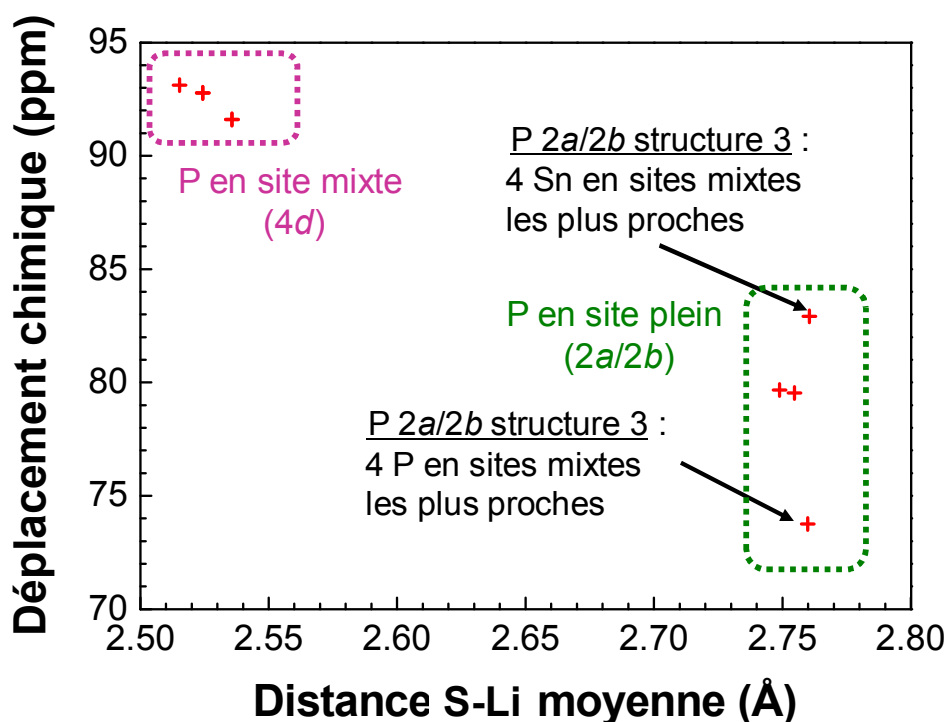


Figure I.19 : Influence de la distance S-Li sur les déplacements chimiques des phosphore

Afin d'expliquer l'évolution du déplacement chimique des phosphore, il est tentant de faire un parallèle avec ce qui a été observé dans le cas des entités $Q^{(n)}$ de phosphates. Il a été remarqué que plus n est grand (i.e. plus il y a d'oxygène pontants), plus le déplacement chimique des phosphore diminue [141]. Si l'on corrèle cette évolution avec le caractère plus ou moins covalent de la liaison P-O, on aboutit à une contradiction apparente avec la constatation précédente. En effet, plus n est faible, plus il y a d'oxygène engagés dans des liaisons ioniques O-cation, donc plus le P est engagé dans des liaisons P-O covalentes. Or cet effet de covalence des liaisons P-O est corrélé à une diminution du déplacement chimique du P, contrairement au cas précédent. La

nature très différente des liaisons P-O-P et P-O-... cation⁺ est probablement à l'origine de cette constatation.

Nous pouvons cependant également rapprocher notre analyse de celle proposée par Turner *et al.* en 1986 [142]. Ces auteurs ont considéré un certain nombre d'orthophosphates, donc des entités Q⁽⁰⁾ oxydes analogues à notre Q⁽⁰⁾ sulfure. Ils ont établi la corrélation suivante entre le déplacement chimique de ce phosphore et la nature du contre-cation des oxygène non pontants (ils ne se sont pas intéressés aux distances) : plus le contre-cation est électronégatif (ou plus le rapport Z/\sqrt{r} est fort), plus le déplacement chimique du phosphore est faible. Transcrit en terme de nature de liaisons, cela correspondrait à des liaisons O-cation plus ioniques, donc à des liaisons antagonistes P-O plus covalentes, ce qui rejoint notre analyse pour le cas des Q⁽⁰⁾ sulfure selon la distance avec un contre-ion donné (le lithium).

On le voit, l'interprétation de ces déplacements chimiques reste délicate, et nous souhaitons exploiter les informations fournies par les calculs d'Elodie Salager pour identifier les électrons qui provoquent l'écrantage du noyau par rapport au champ appliqué, et les relier à la nature des liaisons chimiques.

Finalement, deux principaux effets ont été constatés sur les valeurs des déplacements chimiques des phosphore :

- Pour les phosphores en site $2a/2b$, la distribution Sn/P dans les sites mixtes voisins a un effet sur le déplacement chimique de ces derniers.
- La position des lithium en site octaédrique semble être le facteur qui gouverne le déplacement chimique des phosphore dans la structure LGPS

b) Compréhension des déplacements chimiques des étain

Les valeurs des déplacements chimiques calculés des étain tournent autour de deux valeurs : 130 ppm pour la structure 1 et 151 ppm pour les structures 2 et 3. Ceci peut être considéré en bon accord avec les deux valeurs expérimentales de 78,5 ppm et 87,7 ppm, compte-tenu de l'étendue de la gamme de déplacement chimique de l'étain beaucoup plus grande que celle du phosphore, et du moindre recul existant pour les calculs dans le cas de l'étain. Contrairement au cas du phosphore, l'attribution des déplacements chimiques à la nature des étain n'est pas immédiate.

Tous les étain (site mixte 4d) ne possèdent que des phosphore dans le site cationique (hors lithium) le plus proche (site 2a/2b). Il faut ainsi aller jusqu'à la seconde sphère de coordination cationique (hors lithium) pour trouver une distribution Sn/P, à des distances de 6,32 Å à 6,36 Å. Nous nous sommes donc intéressés à la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches, décrite dans le **Tableau I-4**, qui ne fait apparaître aucune corrélation avec le déplacement chimique.

| | Structure 1 | | Structure 2 | | Structure 3 | |
|---------------------------|--|--|--|--|--|--|
| | Déplacements chimiques des ^{119}Sn (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches | Déplacements chimiques des ^{119}Sn (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches | Déplacements chimiques des ^{119}Sn (ppm) | Distribution des sites mixtes les plus proches |
| Sn7 | 130,35 | P9 (x4) et Sn8 (x2) | 151,83 | P8 (x2) et Sn9 (x4) | 150,71 | P8 (x2) et P9 (x4) |
| Snx (x = 8, 9, 10) | 130,35 | P10 (x2) et Sn7 (x2) | 151,83 | P10 (x2) et Sn7 (x2) | 150,71 | P8 (x4) et P9 (x2) |

Tableau I-4 : Effet de la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches sur le déplacement chimique des étain

A l'instar de ce qui a été fait pour le déplacement chimique du phosphore, nous avons analysé l'effet de la distance Sn-S et celui des lithium en site octaédrique sur le déplacement chimique de l'étain. La **Figure I.20** représente l'évolution des déplacements chimiques de l'étain en fonction de la longueur moyenne des liaisons Sn-S et S-Li. Compte tenu du faible nombre de points et des faibles variations de distance Sn-S et S-Li, il est très difficile de mettre en évidence une corrélation entre ces paramètres structuraux et les déplacements chimiques de l'étain.

Finalement, l'existence expérimentale et calculée de deux valeurs de déplacement chimique pour l'étain dans la structure LGPS reste inexplicée dans l'état actuel de nos investigations. Là encore, l'analyse fine des densités électroniques issues des calculs devrait nous permettre de progresser dans cette voie.

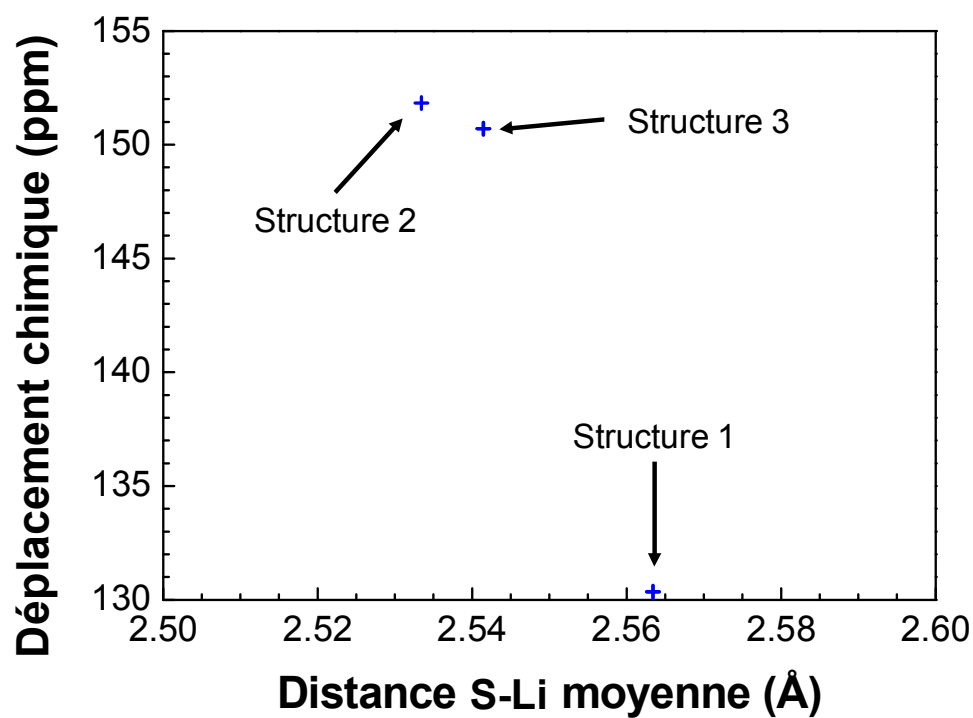
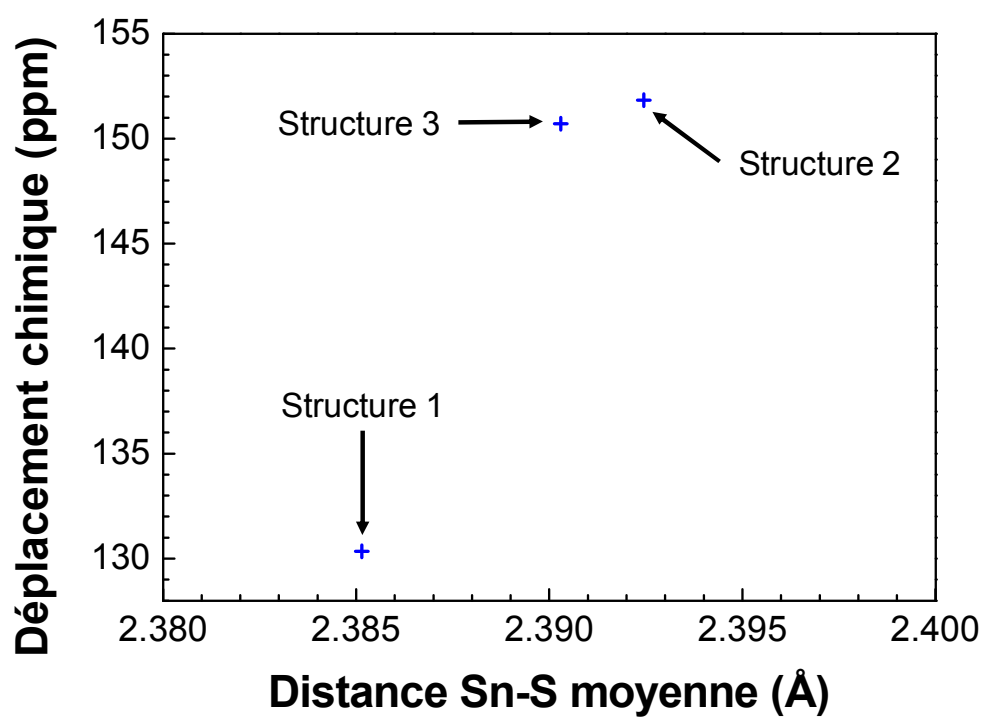


Figure 1.20 : Influence des distances Sn-S et Li-S sur les déplacements chimiques des étain

C/ Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Dans le cadre du RS2E, nous avons aussi développé une collaboration avec la plateforme Mössbauer à l'ICG de Montpellier (collaboration avec Jean-Claude Jumas). Nous avons analysé deux échantillons : un échantillon de Li_2SnS_3 et un échantillon de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. L'expérience de l'équipe de l'ICG dans l'étude des thioestannates [143-146] leur ont permis d'établir une cartographie empirique des déplacements isomériques et éclatements quadripolaires de l'étain de certains de ces matériaux (**Figure I.21**). Ainsi, ils ont remarqué qu'un étain IV tétra-coordiné (au centre d'un tétraèdre SnS_4) présente un déplacement isomérique supérieur à $1,21 \text{ mm.s}^{-1}$, et qu'un étain IV hexa-coordiné (au centre d'un octaèdre SnS_6) présente un déplacement isomérique inférieur à $1,17 \text{ mm.s}^{-1}$. Ces observations sont issues de mesures effectuées à 80 K . Il n'existait, jusqu'au début de notre collaboration, aucune étude par spectroscopie Mössbauer de thioestannate de lithium. Ainsi, il était intéressant d'étudier Li_2SnS_3 et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ par spectroscopie Mössbauer afin d'ajouter des éléments de comparaison à cette cartographie empirique.

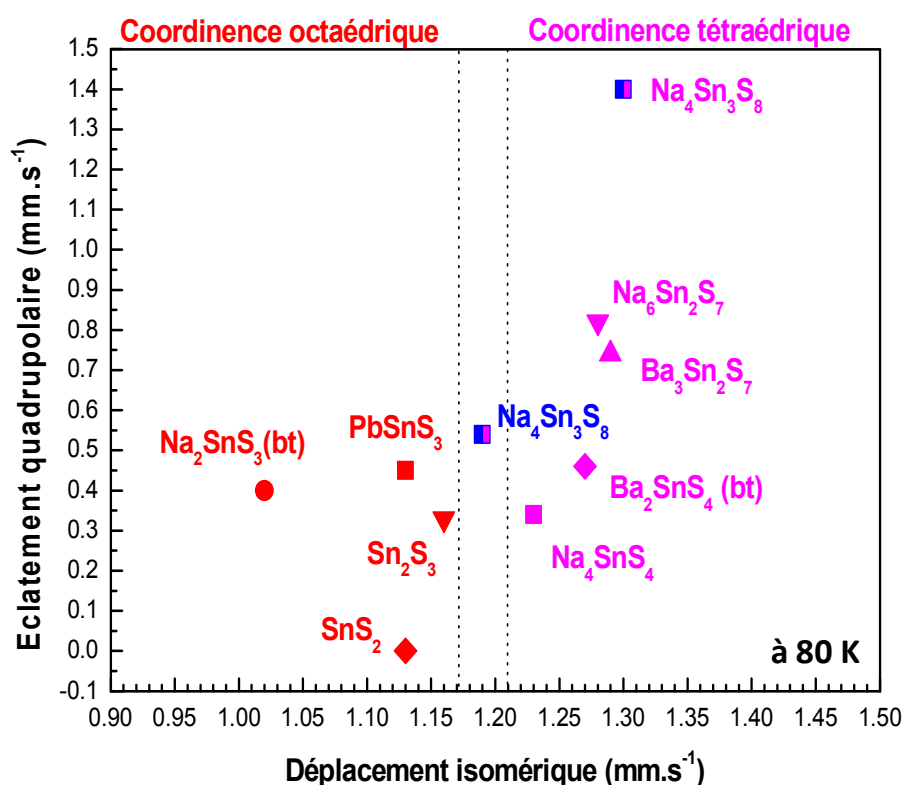


Figure I.21 : Cartographie des thioestannates IV, établie à partir d'études précédentes.

Le terme bt correspond aux phases obtenues à basse température.

Les carrés bicolores correspondent à deux types d'étain dans la structure [143-146]

Les absorbeurs ont été préparés en boîte à gants de façon à éviter tout contact avec l'air. La poudre de matériau est placée dans un support en plomb d'un diamètre utile de 1,2 cm sur lequel sont ensuite collées deux fenêtres en polymère transparent aux rayons γ . L'absorbeur contient entre 15 et 30 mg de poudre sans aucun liant.

Tous les spectres ont été obtenus à température ambiante dans les mêmes conditions en mode transmission. La source utilisée $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ d'activité nominale 370 MBq est montée sur un spectromètre WissEl fonctionnant en accélération constante. L'échelle du déplacement isomérique est calibrée par rapport au standard BaSnO_3 .

Les termes IS, QS et LW correspondent respectivement aux déplacements isomériques (isomer shift), à l'éclatement quadrupolaire (quadrupolarsplitting) et à LW correspond à la largeur à mi-hauteur. Dans notre étude, nous discuterons essentiellement la valeur du déplacement isomérique.

1. Spectre de Li_2SnS_3

Puisque Li_2SnS_3 est présent sous forme d'impureté dans le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, il est important de connaître le signal par spectroscopie Mössbauer de l'étain dans Li_2SnS_3 . La **Figure 1.22** représente le spectre Mössbauer de Li_2SnS_3 obtenu à température ambiante.

D'après la cartographie des thioestannates, la valeur du déplacement isomérique de l'étain IV dans Li_2SnS_3 ($0,938 \text{ mm.s}^{-1}$) correspond à celle d'un étain en coordinence octaédrique. Ceci est en accord avec la structure déterminée par Kuhn *et al.* [131], dans laquelle les feuillets de la structure lamellaire sont composés d'octaèdres LiS_6 et SnS_6 . De plus la valeur du déplacement isomérique est en accord avec celle mesurée simultanément par Brant *et al.* sur Li_2SnS_3 ($1,00(2) \text{ mm.s}^{-1}$ à 80K) [133]. La différence entre les deux valeurs s'explique probablement par l'effet Doppler du second ordre, ce dernier se traduisant par une diminution du déplacement isomérique lorsque la température augmente [147].

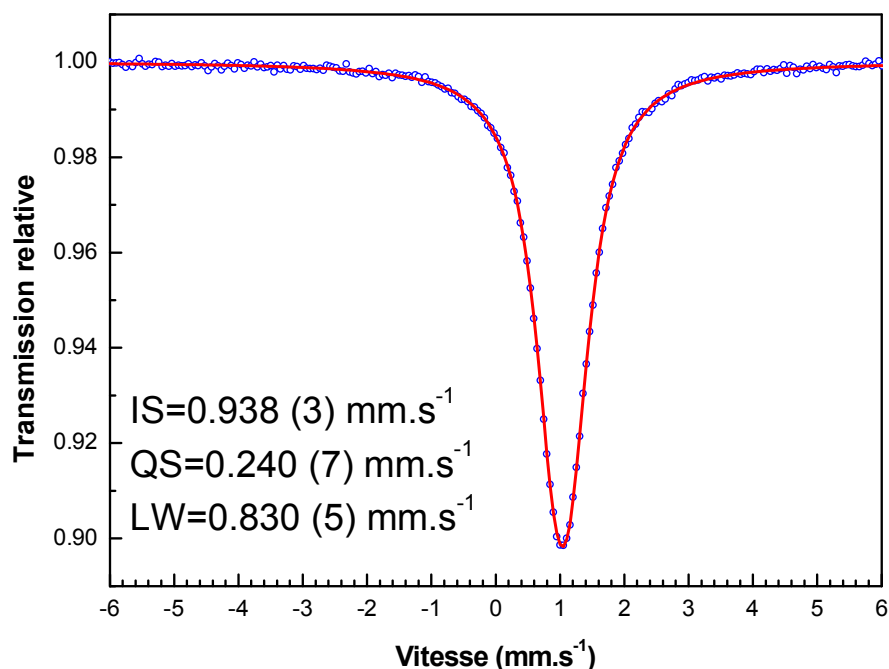


Figure I.22 : Spectre Mössbauer de l'étain de Li_2SnS_3 .

La détermination des paramètres hyperfins de Li_2SnS_3 va nous permettre par la suite d'étudier plus précisément le spectre Mössbauer de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$.

2. Spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

Comme nous l'avons vu plus haut (partie A), la structure LGPS est composée de tétraèdres $(\text{Sn}/\text{P})\text{S}_4$ et de différents types de lithium plus ou moins mobiles. Il n'existe à notre connaissance aucune étude par spectroscopie Mössbauer d'un thiostannate composé de tétraèdres SnS_4 et de lithium. Ainsi parallèlement à notre étude, le groupe de l'ICG a préparé Li_4SnS_4 , dont la structure est composée de tétraèdres SnS_4 et d'ions lithium, et ont pu mesurer le spectre Mössbauer de l'étain de ce matériau.

La **Figure I.23** représente le spectre Mössbauer de l'étain de Li_4SnS_4 avec les paramètres hyperfins correspondants (mesure à température ambiante). Ainsi dans le cas de l'étain dans Li_4SnS_4 , le déplacement isomérique est de $1,158 \text{ mm.s}^{-1}$. D'après la cartographie présentée **Figure I.21**, cette valeur correspond bien à un étain IV en coordinence tétraédrique (en tenant

compte de l'effet de la température sur la valeur du déplacement isomérique comme dans le cas de Li_2SnS_3).

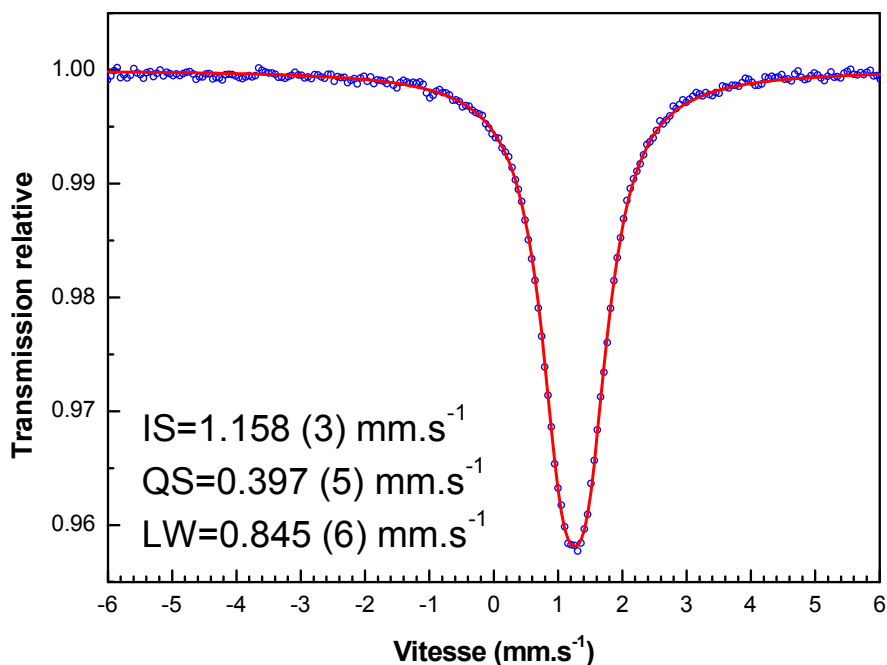


Figure I.23 : Spectre Mössbauer de l'étain dans Li_4SnS_4

La **Figure I.24** représente les spectres Mössbauer de l'étain du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Le signal peut être analysé en une seule composante (figure du haut). Le déplacement isomérique correspondant est alors de $1,11 \text{ mm.s}^{-1}$. Cette valeur, bien que faible, pourrait correspondre à un étain en coordinence tétraédrique, d'après la cartographie empirique (en tenant compte de l'effet de la température) et en accord avec la structure LGPS. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut (I-A), le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 présente comme impureté 6 % massique de Li_2SnS_3 (12 % molaire). A partir des valeurs des paramètres hyperfins de Li_2SnS_3 (voir I-C-1) et de sa quantité dans le matériau déterminée par affinement Rietveld (12 % molaire, voir I-A), il a été possible de déterminer les paramètres hyperfins de l'étain dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ en imposant ces paramètres dans la désomation indiquée sur la **Figure I.24**, qui donne une simulation du spectre tout aussi satisfaisante que celle évoquée ci-dessus.

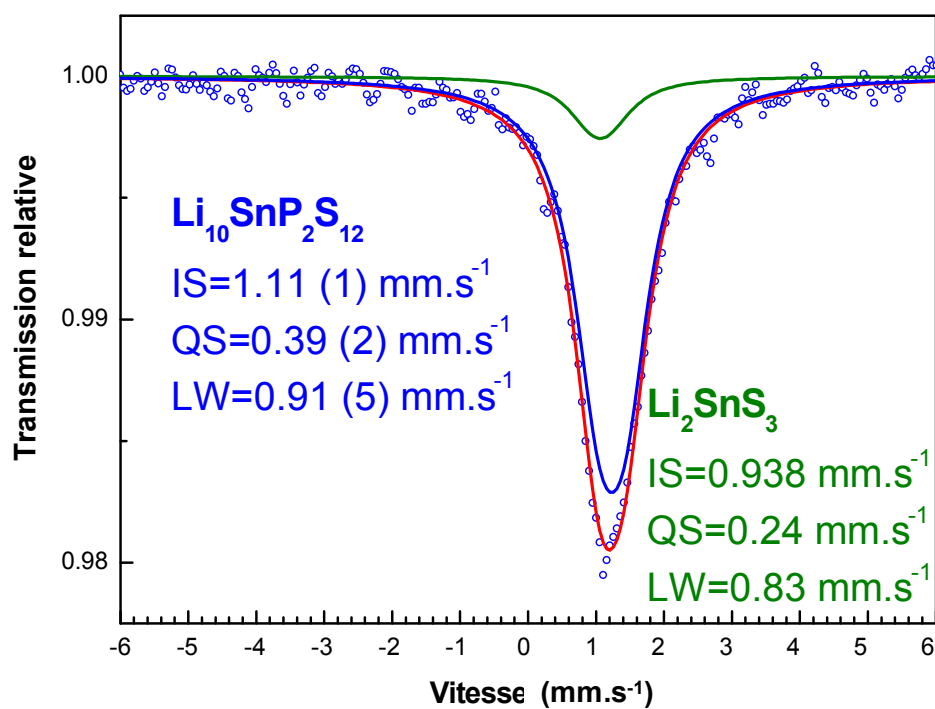
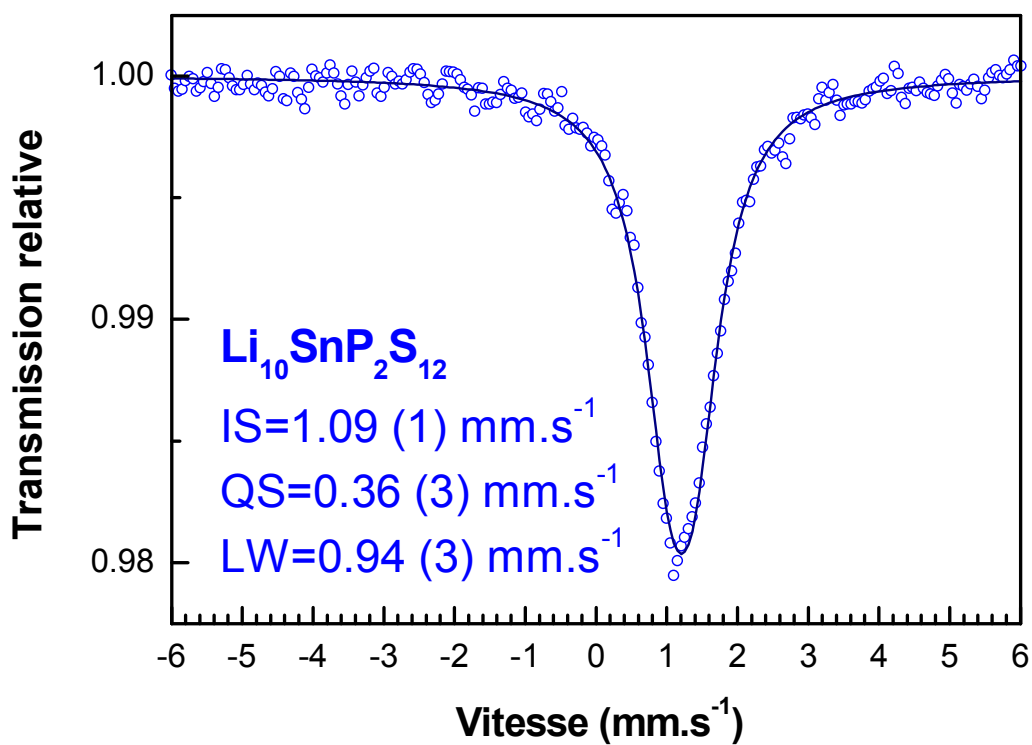


Figure I.24 : Spectre Mössbauer de l'étain dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 avec une désomation unique (haut) et une désomation avec l'impureté Li_2SnS_3 (bas)

D'après la cartographie empirique, ce déplacement isomérique correspond bien à celui d'un étain en coordinence tétraédrique (en tenant compte de la différence liée à la température de mesure). Ce résultat est en accord avec la structure LGPS, composée de tétraèdres (Sn/P)S₄. On peut aussi constater que le déplacement isomérique de l'étain dans la phase LGPS Li₁₀SnP₂S₁₂ est significativement inférieur à celui de l'étain dans Li₄SnS₄ (1,11 mm.s⁻¹ contre 1,158 mm.s⁻¹ respectivement), alors que les deux phases sont composées d'étain IV en coordinence tétraédrique. Une explication à cette différence pourrait être la longueur des liaisons Sn-S dans les tétraèdres, et donc le caractère plus ou moins covalent de la liaison. Dans le cas de Li₄SnS₄, la longueur de liaison Sn-S est en moyenne de 2,38 Å, d'après la résolution structurale de Kaib *et al.* [102]. Du fait de l'occupation mixte du site 4d par l'étain et le phosphore dans la structure LGPS, la longueur de liaison moyenne (Sn/P)-S est de 2,18 Å, d'après la résolution structurale de Bron *et al.* [115] et en accord avec l'affinement Rietveld du diffractogramme de notre matériau. Ainsi la liaison (Sn/P)-S dans la structure LGPS est plus covalente (plus courte) que la liaison Sn-S dans Li₄SnS₄. Le déplacement isomérique δ s'exprime de la manière suivante :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)$$

Où $\Delta R/R$ représente la variation relative du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité et $|\Psi(0)|$ la densité électronique au noyau (a pour l'absorbeur et s pour la source). Ainsi le sens de variation du déplacement isomérique est lié au signe de variation du volume des charges électroniques au niveau du noyau (i.e. signe de $\Delta R/R$). Ce signe dépend de la nature du noyau étudié. Dans le cas de l'étain, $\Delta R/R$ est positif. Ainsi le déplacement isomérique diminue lorsque la densité électronique au noyau diminue. Dans le cas d'une liaison Sn-S pour un étain tétra-coordonné, plus l'hybridation sp³(Sn)-p(S) est forte (i.e. liaison plus covalente), plus la densité électronique au noyau sera faible (i.e. il y aura moins d'électrons au noyau d'étain) et donc plus le déplacement isomérique de l'étain sera faible. C'est le cas de Li₁₀SnP₂S₁₂ par rapport à Li₄SnS₄.

D/ Analyse élémentaire par ICP-OES

11,548 mg de matériau sont dissouts dans 100 mL d'eau ultrapure (fiolle jaugée en polypropylène). Le matériau se dissolvant très bien dans l'eau, l'ajout d'acide chlorhydrique n'est pas nécessaire. A partir des étalons présents au laboratoire, la quantité de lithium, de phosphore et d'étain a été dosée par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) par Laetitia Etienne du service analyse chimique de l'ICMCB. Etant donné la formation de H_2S gazeux lors de la dissolution dans l'eau du matériau, le dosage du soufre n'a pas été effectué. Les incertitudes ont été estimées à partir des incertitudes suivantes :

- pour l'ICP-OES, la précision de la quantité de chaque élément est au dixième,
- la précision de l'évaluation de l'intensité relative par désomation des spectres de RMN ^{31}P est au pourcent près,
- les incertitudes dans l'affinement Rietveld sont calculées par le logiciel d'affinement (Fullprof).

Le **Tableau I-5** résume les résultats obtenus (quantité relative de chaque élément) pour les dosages du lithium, du phosphore et de l'étain dans le matériau étudié. Nous avons comparé la quantité relative de chacun des éléments obtenue par affinement Rietveld (88 % molaire de $Li_{10,03}Sn_{1,03}P_{1,97}S_{12}$ et 12 % molaire de Li_2SnS_3) à celle déterminée par RMN du phosphore de la phase de structure LGPS (88 % molaire de $Li_{9,78}Sn_{0,78}P_{2,22}S_{12}$ et 12 % molaire de Li_2SnS_3). Les résultats de l'ICP se situent systématiquement entre ces deux valeurs, et ne nous permettent donc pas, compte-tenu des erreurs relatives à chaque méthode, de trancher entre les compositions de la phase de structure LGPS déterminées par affinement Rietveld et par RMN ^{31}P .

| | Li/P | Li/Sn | Sn/P |
|---------------------|---------|---------|---------|
| ICP-OES | 4,71(5) | 9,34(5) | 0,50(5) |
| Rietveld | 5,23(2) | 8,83(5) | 0,59(5) |
| Rietveld+RMN | 4,5(1) | 11,0(5) | 0,38(5) |

Tableau I-5 : Quantité relative d'élément dosée selon différentes méthodes

E/ Imagerie par MEB et MET

Nous avons essayé d'observer par microscopie électronique les particules du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

Imagerie MEB : L'analyse par MEB a été faite avec Carine Davoisne à la plateforme microscopie du LRCS à Amiens. Du fait de l'absence de sas de transfert pour les matériaux sensibles à l'air, un peu de poudre du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ collé à du papier carbone est placé rapidement dans la chambre d'analyse, en minimisant autant que possible le temps d'exposition à l'air ambiant. Les images MEB ont été prises en utilisant un microscope Philips XL30.

Par imagerie MEB, nous avons obtenu les clichés de **Figure I.25**. D'après ces images, la poudre du matériau est formée d'agrégats pouvant aller de 3 à 4 microns d'envergure à plus d'une dizaine de microns. Il est difficile d'observer des joints de grains. Lorsque l'on effectue un zoom sur le carré rouge, on observe que les agrégats semblent être formés d'un ensemble bien agrégé de particules plus petites faisant pour certaines environ un micron d'envergure.

Les images en mode Z-contrast montrent des rainures dans les agrégats, qui sont cependant également apparentes en mode électrons secondaires. On ne peut donc pas affirmer que ces dernières correspondent à un matériau de composition différente des autres parties de l'agrégat. Ils pourraient correspondre aux joints de grains entre les particules plus petites formant l'agrégat. La présence d'oxygène en forte quantité détectée par EDX, et due à l'exposition à l'air du matériau, nous impose cependant des réserves sur l'exploitation de ces clichés.

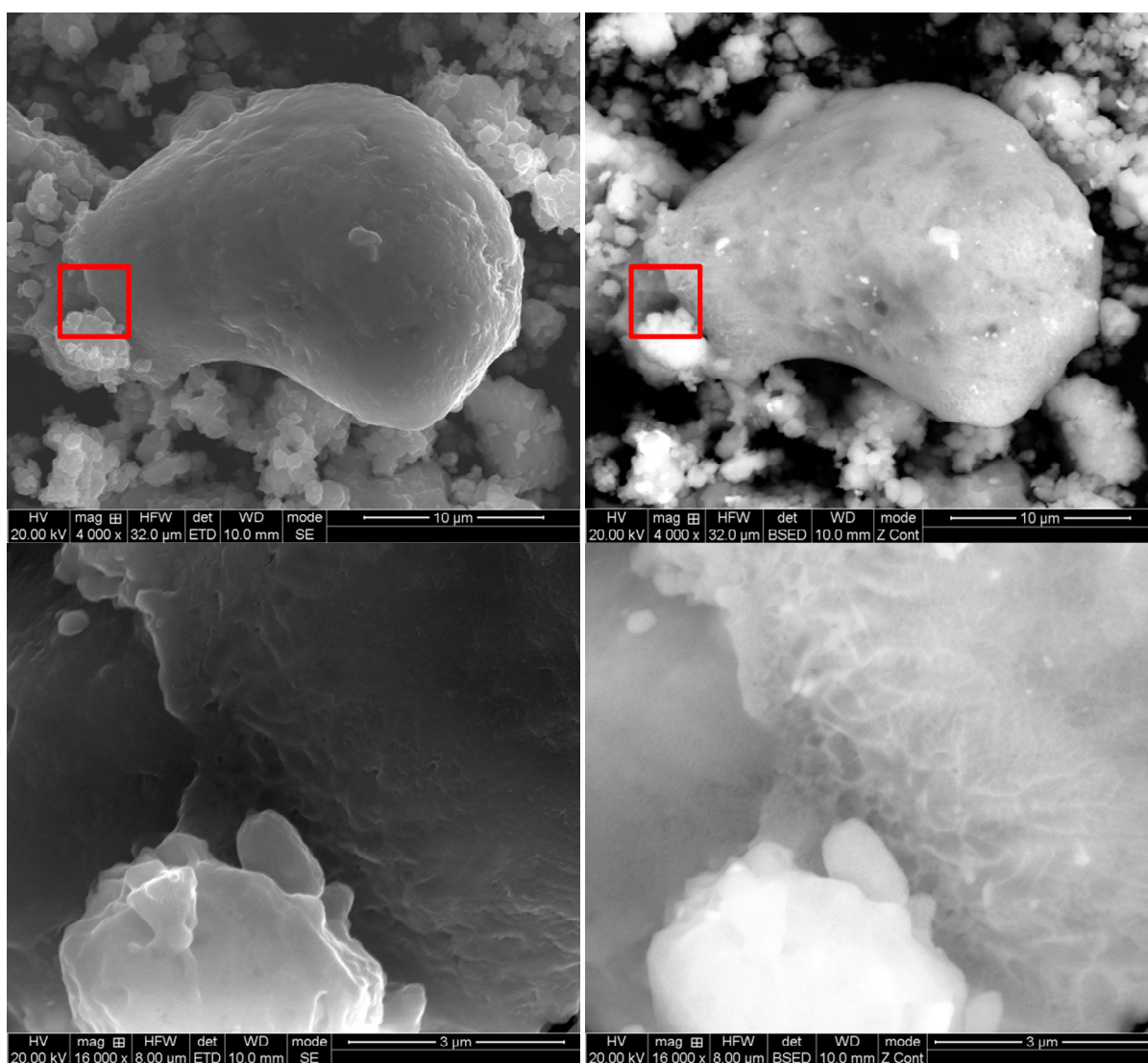


Figure I.25 : Images MEB de particules de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (haut) et zoom sur le carré rouge (bas).

Les images de gauche sont obtenues en mode électrons secondaires
et celles de droites en mode Z-contrast.

Imagerie MET : L'analyse MET a été effectuée par Adrien Boulineau au CEA LITEN à Grenoble dans le cadre du RS2E. Un peu de poudre du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 placé sur une grille d'analyse MET a été introduit dans la chambre d'analyse via un sas de transfert. Les images ont été prises en utilisant un microscope TITAN II.

La **Figure I.26** représente des images prises sur le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Comme le montre l'image de droite, la poudre est formée d'agrégats de plusieurs microns d'envergure, ces agrégats sont eux-mêmes formés de particules plus petites d'environ un micron d'envergure. Cette observation est en accord avec celle effectuée par MEB (voir point précédent).

Des clichés de nano-diffraction ont été pris à différents points de la particule. Le matériau étant très sensible sous le faisceau d'électrons, il évolue très rapidement. Ainsi la plupart des clichés sont typiques d'un matériau amorphe, en raison de l'amorphisation du matériau sous le faisceau. Finalement, aucune information n'a pu être déduite des clichés de nano-diffraction du fait de la sensibilité des phases au faisceau d'électron.

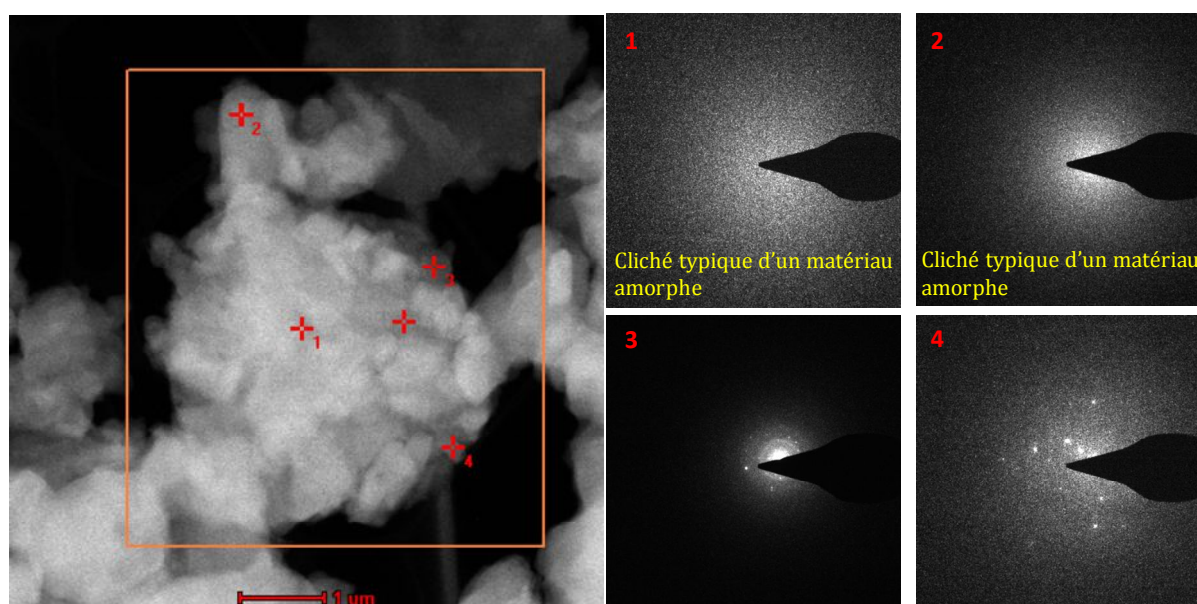


Figure I.26 : Image MET d'une particule de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (gauche) et clichés de nano-diffraction à différents points de la particule (droite)

II- Conduction et mobilité ioniques dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

A/ Caractérisation par RMN du ^7Li

D'après sa structure cristalline, la structure LGPS possède différents types de lithium (voir partie A). Jusqu'alors, ces différents types d'ions lithium ont été modélisés par calculs DFT [114], et distingués en fonction de leurs mobilités calculées. Aucune observation directe par spectroscopie des différents types de lithium dans la structure LGPS n'a été effectuée. Nous avons donc entrepris une étude de la mobilité des ions lithium par RMN du ^7Li .

Les spectres de RMN du ^7Li ont été enregistrés à 116 MHz avec un spectromètre Bruker Avance III possédant un aimant de 7 T. Les rotors de 2,5 mm de diamètre sont remplis en boîte à gants. Deux types de mesures sont effectués :

- *RMN-MAS en echo de Hahn ou en pulse simple (durée de l'impulsion 90° : 1,2 μs). Les deux types d'expériences aboutissent à des spectres identiques. Les rotors sont soumis à une rotation à l'angle magique de 30 kHz. Le délai de recyclage est noté D_1 et est choisi afin d'avoir une relaxation complète et une analyse quantitative des spectres.*
- *RMN statique pulse simple. En raison de la largeur et du caractère quadrupolaire du signal, une impulsion courte (1 μs) avec un angle de déviation de l'aimantation inférieur à 90° a été utilisée. Le délai de recyclage D_1 est choisi afin d'avoir une relaxation complète.*

Les désommutations ont été effectuées à l'aide du programme DMfit [136].

1. Spectres de RMN-MAS et statique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

La **Figure II.1** représente les spectres de RMN statique du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Le signal présente une forme quadripolaire typique d'un spin 3/2 au premier ordre. La désommutation du signal fait cependant apparaître deux types de lithium : l'un correspondant à une forme quadripolaire ($\nu_Q = 12.64$ kHz, $\eta_Q = 0$) et l'autre ayant un signal de type Gaussien/Lorentzien (50/50), les deux composantes représentant respectivement 83 et 17 % du signal total.

Même si les ions lithium n'ont pas été positionnés de façon définitive dans les diverses déterminations structurales des phases de structure LGPS, une constante est la présence de lithium en sites octaédriques totalement ou quasi-totalement remplis, et d'autres lithium occupant partiellement une série de sites alignés selon la direction c . Pour la structure de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ de Bron *et al.* [115] sur laquelle nous nous sommes basés pour notre affinement Rietveld, les sites (multipliés par les occupations) sont les suivants : $16h \times 0,5$, $16h \times 0,3$, $4d \times 1$ (octaédrique), $4c \times 0,8$. On a donc 80 % d'ions lithium dans des sites partiellement occupés et 20 % d'ions lithium dans des sites octaédriques pleins.

Si l'on considère que les premiers sont en mouvement global dans des canaux le long de l'axe c comme le suggère Ceder [114,121], ces lithium seraient soumis à un gradient de champ électrique à symétrie axiale en bon accord avec la forme de raie quadrupolaire observée. Quant aux 20 % d'ions lithium en site octaédrique, ils subissent vraisemblablement un mouvement qui annule le gradient de champ électrique. La nature de ce mouvement intra ou inter site n'est cependant pas élucidée.

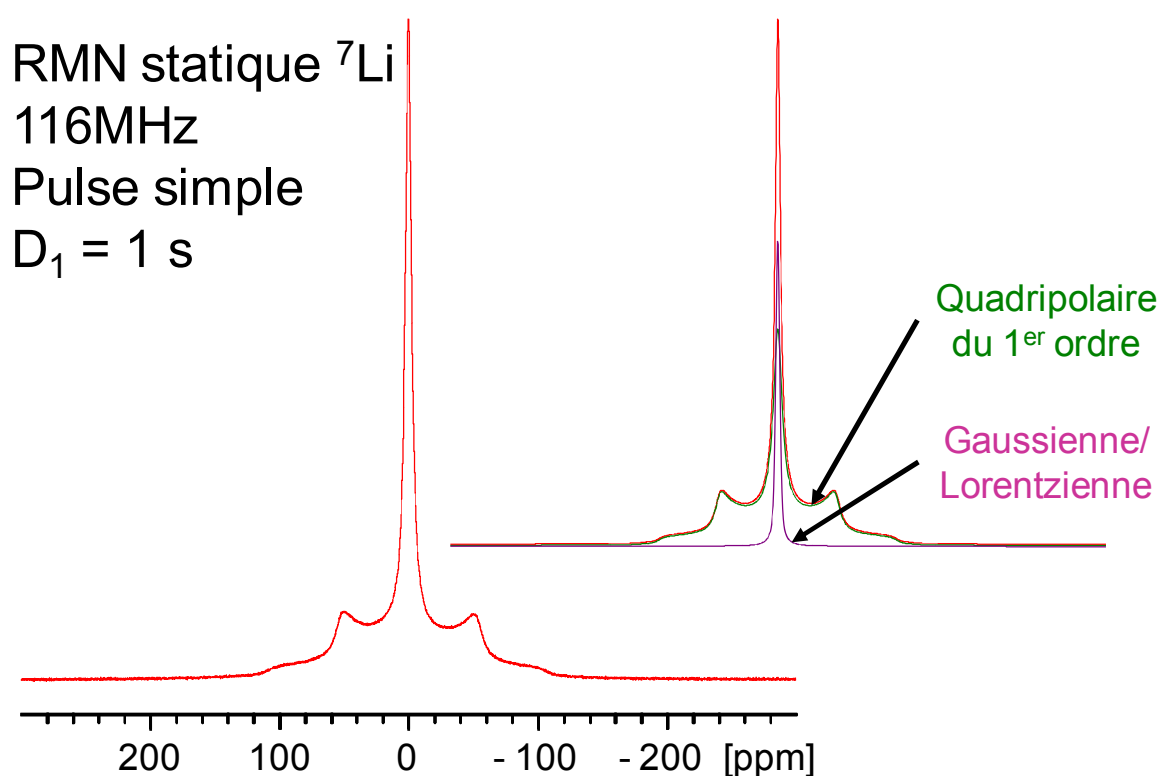


Figure II.1 Spectre de RMN ^7Li statique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI 1 avec sa désomation.

La **Figure II.2** montre le spectre de RMN MAS du même matériau, faisant apparaître un seul signal pour le lithium à 0,7 ppm. Cependant, la désommentation suggère que ce signal est composé de deux lorentziennes avec des déplacements chimiques quasi-identiques (0,70 ppm et 0,74 ppm) et des largeurs à mi-hauteur de 0,16 et 1,35 ppm, représentant respectivement 40 et 60% du signal total. L'analyse des types de lithium auxquels peuvent correspondre ces deux composantes est plus délicate que pour le spectre statique, car la rotation à l'angle magique moyenne l'interaction quadripolaire du premier ordre, et également une grande partie des interactions dipolaires à l'origine des largeurs de raies. La raison physique de la largeur résiduelle de raie est donc très difficile à appréhender. Elle est certainement corrélée aux propriétés de mobilité des ions lithium, mais d'une façon que nous n'avons pas pu analyser, et qui ne correspond pas directement à des catégories différentes de lithium sur la base de la cristallographie.

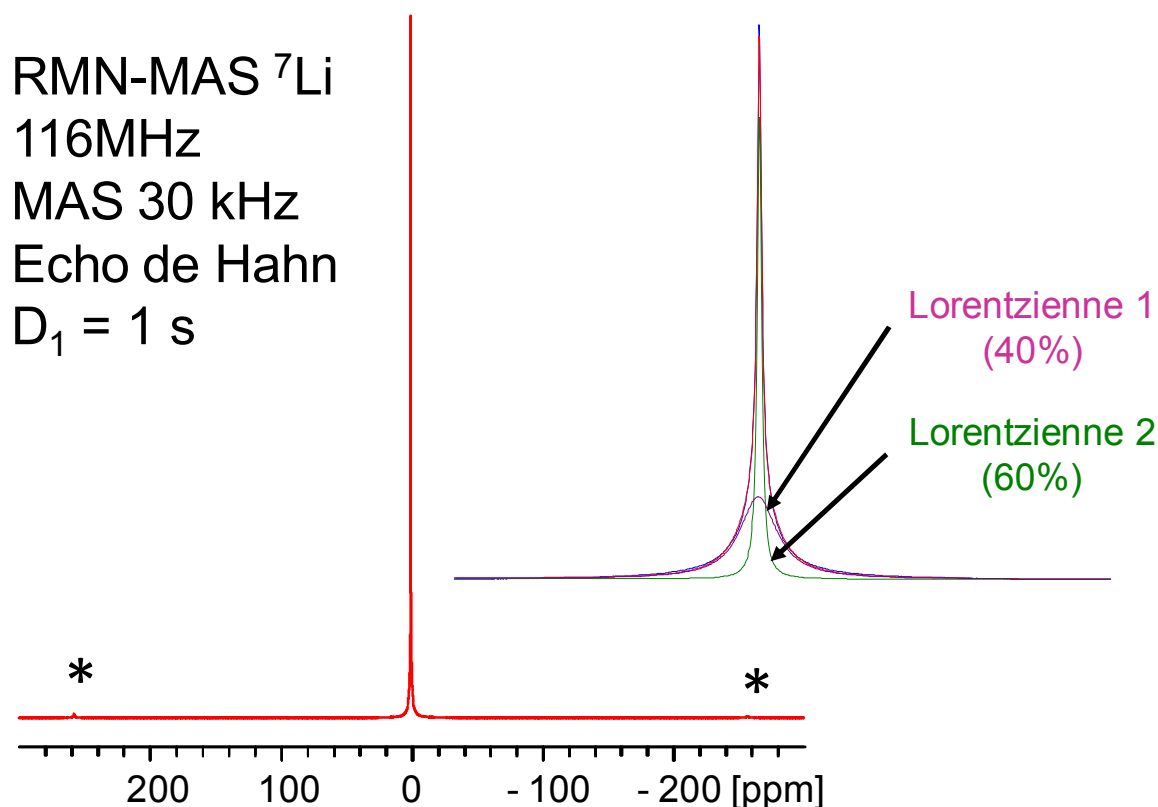


Figure II.2 : Spectre de RMN du ${}^7\text{Li}$ en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI 1 avec sa désommentation.

Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation

Même si la présence de deux composantes sur la base de la forme de raie avait également été détectée par Elodie Salager dans ses mesures à d'autres champs, un seul temps de relaxation T1 a été détecté pour le signal global.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente (I-), l'échantillon $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 est aussi composé d'impuretés, notamment Li_2SnS_3 et Li_3PO_4 . Il est donc important de vérifier l'éventuelle contribution de ces phases dans les spectres de RMN du ^7Li .

2. Contributions des impuretés Li_2SnS_3 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$?

La **Figure II.3** représente les spectres de RMN du ^7Li MAS de Li_2SnS_3 et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Contrairement au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, deux contributions bien séparées sont clairement observables sur le spectre de Li_2SnS_3 : un pic fin à 1,6 ppm et un pic plus large à -0,2 ppm. Ces deux contributions (dans un rapport de 71,3 %/28,7 %) correspondent très certainement aux deux types principaux de lithium de la structure de Li_2SnS_3 : le pic fin dû aux ions lithium de l'espace inter-feuillets (signal des ions lithium les plus mobiles) (il existe deux types cristallographique pour les lithium dans l'inter-feuillet, mais leurs environnements sont très similaires (**Figure I.4**)), et le pic large au signal dû ions lithium présents dans les feuillets. Notons également que le temps de relaxation T1 du lithium dans Li_2SnS_3 est nettement plus long que dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 puisqu'un délai de recyclage D_1 de 20 s est nécessaire pour éviter la saturation. En conséquence, les spectres présentés ici ont été acquis avec une durée de recyclage de 60 s.

Afin d'évaluer la contribution éventuelle de Li_2SnS_3 dans le spectre de RMN ^7Li du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, nous avons retracé le spectre de Li_2SnS_3 avec un facteur d'échelle correspondant à la quantité de Li_2SnS_3 présent dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (6 % massique de Li_2SnS_3 , valeur déduite de l'affinement Rietveld voir I-). Bien que le signal dû au Li_2SnS_3 soit très faible dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, il aurait été attendu dans la désomation du spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Cependant comme nous l'avons vu plus haut, la désomation (et ce quelle que soit la durée de recyclage D_1 utilisée) ne fait pas apparaître clairement une telle contribution.

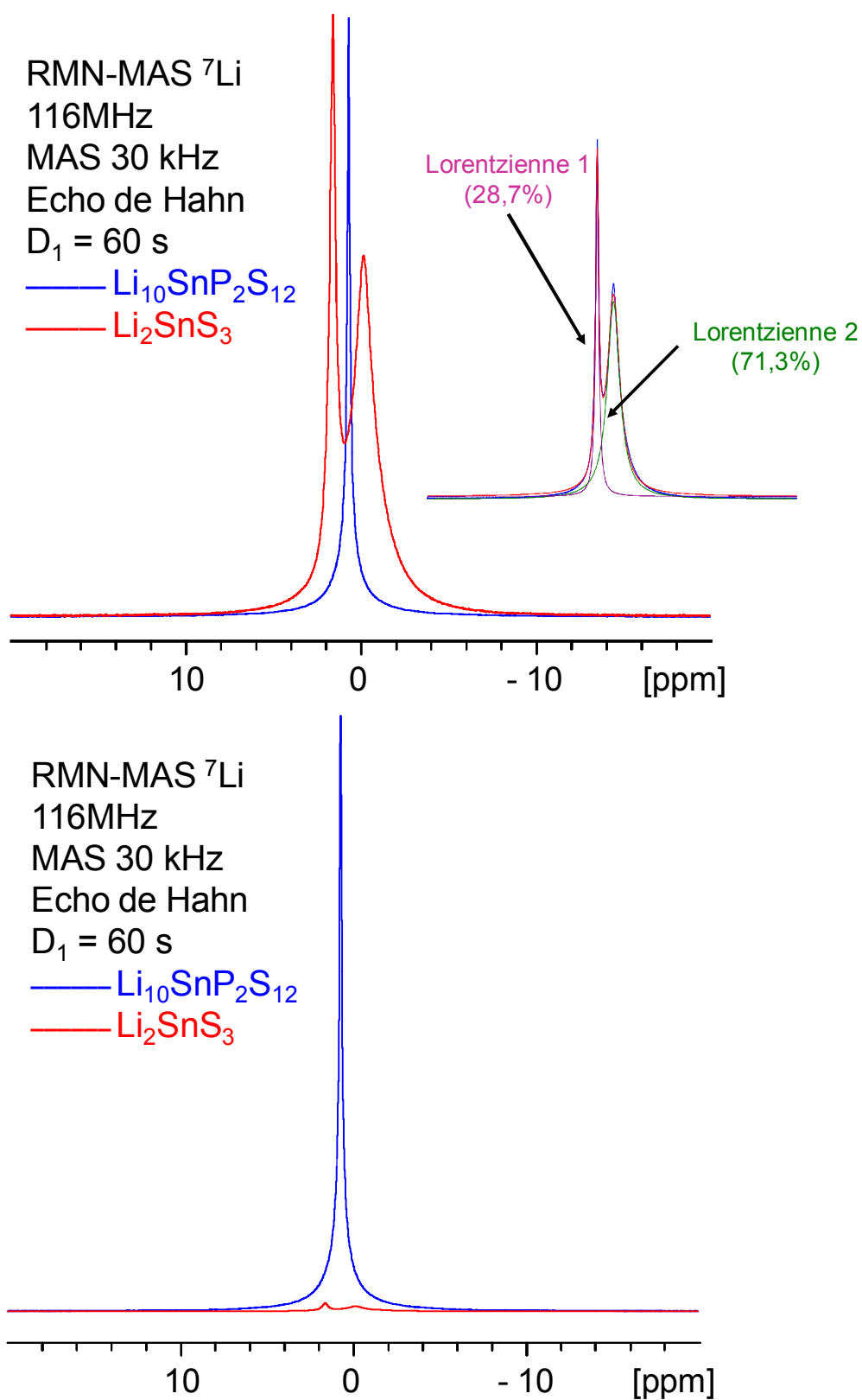


Figure II.3 : Spectres de RMN du ^7Li en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 (avec désomation)
 sans facteur d'échelle (haut)
 et contribution attendue des lithium de Li_2SnS_3 au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas)

La **Figure II.4** présente les spectres de RMN du ^7Li statique de Li_2SnS_3 et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Dans le cas de Li_2SnS_3 , l'éclatement quadripolaire est sur une gamme de fréquence plus large que dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et la forme est plus complexe en raison de la présence de plusieurs types d'ions lithium avec des paramètres quadripolaires différents.

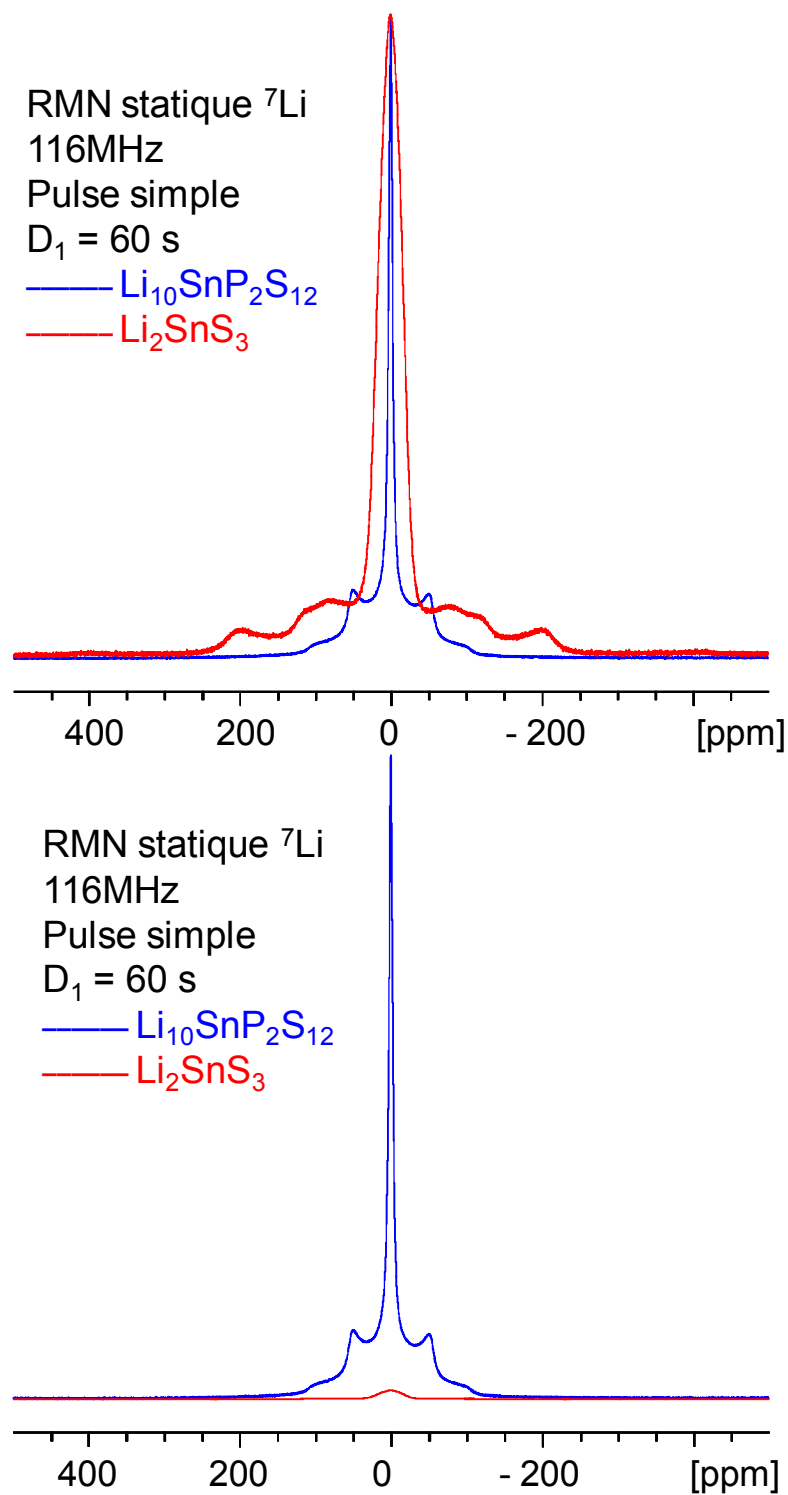


Figure II.4 : Spectres de RMN du ^7Li statiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de Li_2SnS_3 au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas).

Lorsque l'on retrace le spectre de Li_2SnS_3 à l'échelle correspondant à sa quantité dans le spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, on constate que la faible contribution attendue de Li_2SnS_3 peut ne pas avoir été détectée dans la désomation du spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

Une autre impureté détectée par RMN du ^{31}P dans le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 est $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (voir I-). La **Figure II.5** représente les spectres de RMN MAS du ^7Li de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Le spectre en résonance du ^7Li de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ne présente qu'un seul signal à 0,3 ppm. Cette valeur du déplacement chimique est donc différente de celles mesurées pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (environ 0,7 ppm). De plus le signal du spectre de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est plus large que ceux de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, à cause sans doute d'une mobilité des ions lithium moins forte dans $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ que dans la phase LGPS.

A l'instar de ce que nous avons fait dans le cas de Li_2SnS_3 , nous avons retracé le spectre de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ avec une échelle correspondant à la quantité de lithium présent dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 issu de l'impureté $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Ainsi il nous est possible d'observer s'il existe une composante éventuelle provenant des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ dans le spectre de RMN ^7Li de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Nous nous sommes cette fois basés sur la quantité de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ déterminée par RMN du ^{31}P (environ 7,5 % des phosphore, voir I-) pour retracer le spectre, et en ne tenant pas compte de la quantité de Li_2SnS_3 . Ainsi la contribution éventuelle de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ représentée est maximisée par rapport à la contribution éventuelle réelle (i.e. en tenant compte de la quantité de Li_2SnS_3). Ce tracé du spectre de RMN MAS du ^7Li de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, avec un facteur d'échelle montre clairement que la contribution des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ne doit pas être visible sur le spectre du $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Ainsi, il est tout à fait normal de ne pas retrouver la contribution de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ dans la désomation du spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

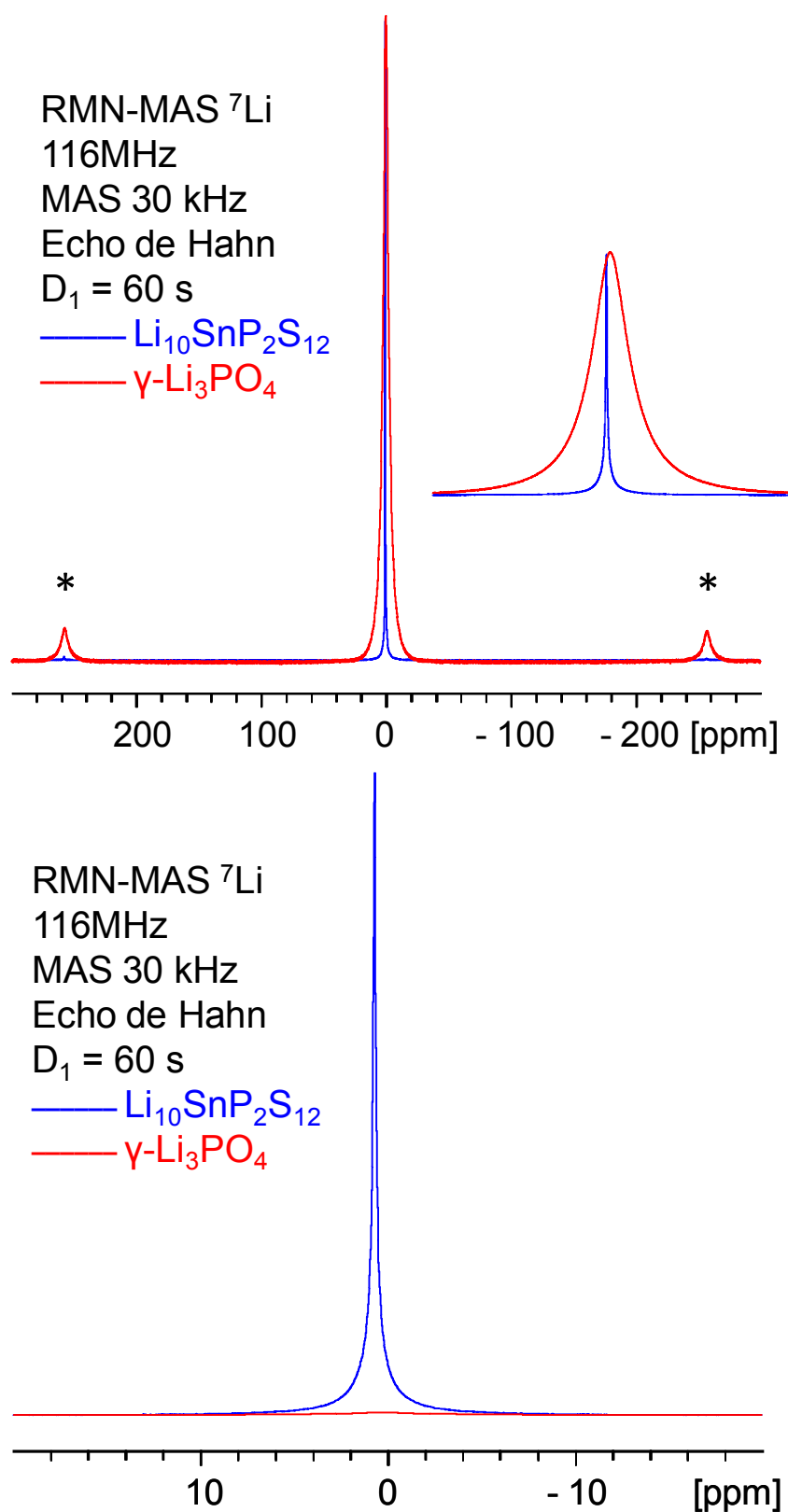


Figure II.5 : Spectres de RMN du ^7Li en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sans facteur d'échelle
 (haut) et contribution attendue des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas).

Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation

La **Figure II.6** représente les spectres de RMN du ^7Li statique de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. A l'instar de Li_2SnS_3 , l'éclatement quadripolaire du spectre de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est sur une gamme de fréquence beaucoup plus large que dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

Tout comme pour les mesures en RMN-MAS du ^7Li , lorsque l'on retrace le spectre de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ à l'échelle correspondant à la quantité de lithium issu de cette même phase contribuant au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, on remarque que la contribution de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est quasi-indétectable.

Finalement, la contribution des impuretés Li_2SnS_3 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ n'est pas visible sur les spectres de RMN ^7Li de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Ceci confirme donc l'attribution des deux signaux de RMN du ^7Li en mode statique faite dans la section précédente : l'un des signaux correspond à la contribution des ions lithium en site octaédrique de la structure LGPS, les moins mobiles, l'autre signal correspondant à la contribution des autres ions lithium de la structure LGPS, les plus mobiles.

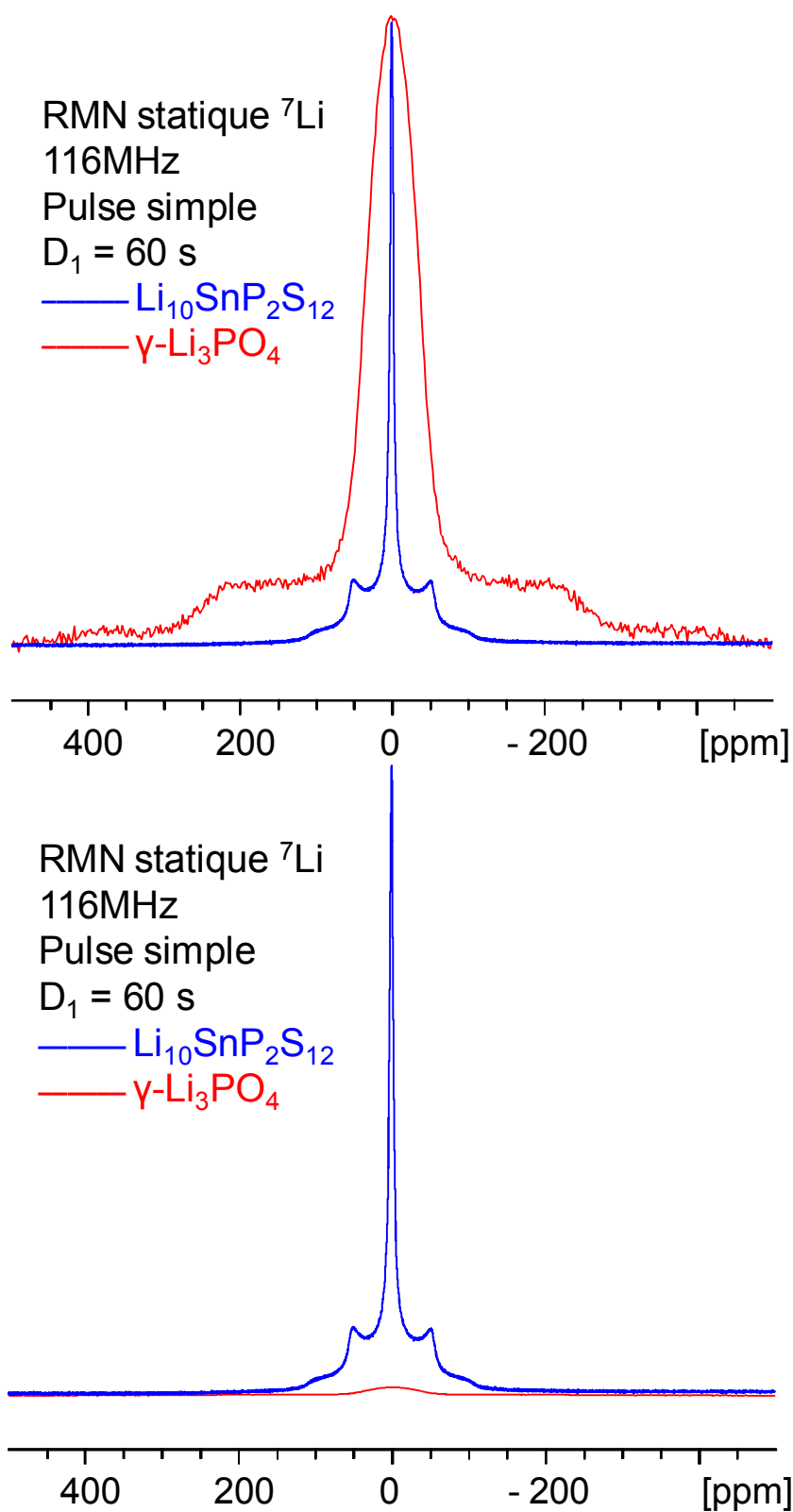


Figure II.6 : Spectres de RMN du ^7Li statiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas).

B/ Etude par spectroscopie d'impédance

Nous avons étudié par spectroscopie d'impédance la conduction ionique dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Nous présentons ici l'influence du traitement thermique de la pastille de matériau, ainsi que des fréquences de balayage sur l'impédance mesurée.

1. Influence du traitement thermique sur l'impédance de la pastille

Les mesures d'impédance sont effectuées sur des pastilles pressées à froid de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (\varnothing 13 mm - 5 tons/370 MPa). Les mesures d'épaisseurs et de diamètres des pastilles ont été faites à l'aide d'un pied à coulisse. Selon le cas, la pastille est alors soumise à un traitement thermique à 500°C pendant 12 heures dans une ampoule en verre sous vide. Des électrodes bloquantes en or sont déposées sur les faces des pastilles par pulvérisation cathodique en boîte à gants. Les mesures d'impédance sont effectuées en utilisant un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260, entre 10 MHz et 1 Hz, avec une amplitude de 20 mV à température ambiante dans une cellule sous atmosphère d'argon.

Puisque des pastilles pressées sont nécessaires à la mesure de conductivité ionique du matériau, nous avons d'abord étudié l'influence du traitement thermique des pastilles pressées à froid à 3,77 t.cm⁻² sur l'impédance de ces dernières. Le traitement thermique ne change pas significativement la compacité de la pastille, qui est de 73,5 % avant traitement thermique et 73,9 % après traitement thermique (en se basant sur la densité de $\text{Li}_{9,78}\text{Sn}_{0,78}\text{P}_{2,22}\text{S}_{12}$ calculée en utilisant les paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld).

La **Figure II.7** présente les diagrammes d'impédance des pastilles traitées et non-traitées thermiquement, en utilisant des électrodes bloquantes d'or.

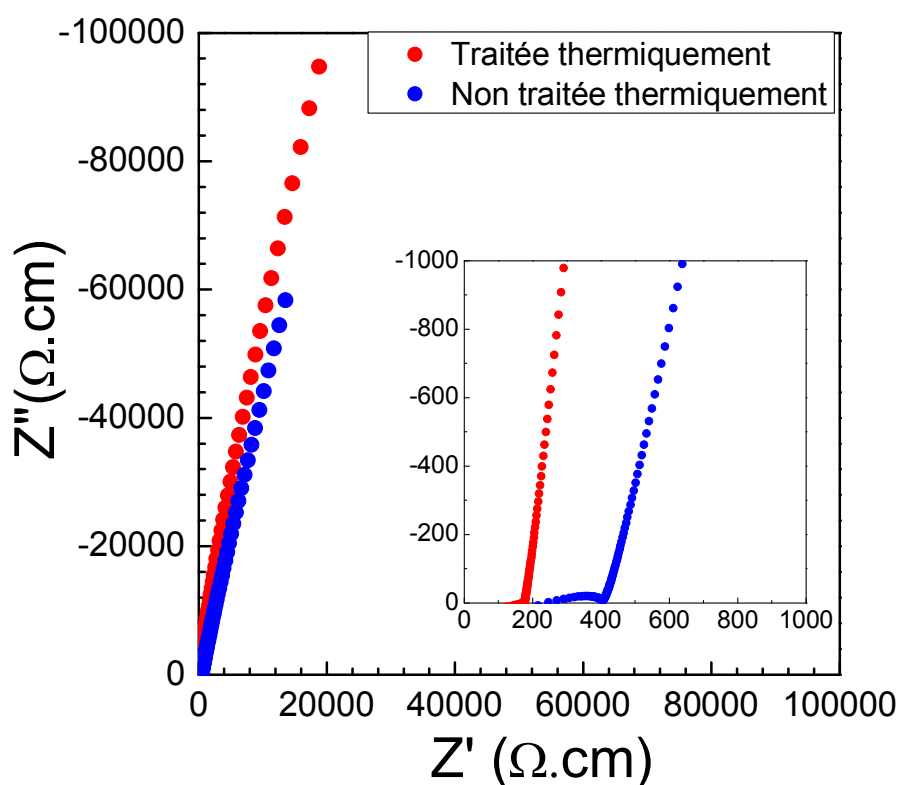


Figure II.7 : Diagrammes d'impédance de pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 traitée thermiquement (rouge) et non-traitée thermiquement (bleu)

Pour la pastille traitée thermiquement, seul le phénomène d'électrode bloquante est observé, même à hautes fréquences. La conductivité ionique de la pastille alors mesurée est de $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, en accord avec les mesures de Bron *et al.* [115] et les calculs de Ong *et al.* [121]. Le diagramme d'impédance de la pastille non-traitée thermiquement présente en plus de la droite d'électrode bloquante un demi-cercle aplati supplémentaire. Le début de ce demi-cercle est proche de la résistivité de la pastille traitée thermiquement, bien que les mesures à hautes fréquences ($> 1 \text{ MHz}$ dans notre cas) soient toujours perturbées par des artefacts provenant du dispositif expérimental. Il apparaît alors que ce demi-cercle supplémentaire provient de la contribution des joints de grains. Ainsi, bien que la compacité de la pastille ne soit pas modifiée par le traitement thermique, ce dernier améliore les contacts intergrains.

Comme nous l'expliquions en partie A, Bron *et al.* ont tout de même réussi à observer la contribution des joints de grains pour des pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 traitées thermiquement, en effectuant des mesures à basses températures (jusqu'à -120°C) [115]. Par ailleurs, les

mesures d'impédance sont effectuées sur des pastilles traitées thermiquement dans la plupart des publications sur les matériaux de type LGPS [5,115]. Cependant Kato *et al.* affirment que le traitement thermique ne change pas significativement la conductivité ionique pour $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, bien que les diagrammes d'impédance ne soient pas présentés [148].

2. Etude en température : diagramme d'Arrhénius

Les mesures d'impédance en température ont été effectuées sur des pastilles pressées à froid et traitées thermiquement à 500°C pendant 12 heures. Des électrodes bloquantes d'or sont déposées sur les faces des pastilles par pulvérisation cathodique en boîte à gants. Les mesures d'impédances sont effectuées en température entre 25°C et 110°C (température du four), par pas de 5°C (la température est considérée comme stable lorsqu'elle varie de moins de 0,5°C pendant 10 minutes) sous atmosphère d'argon avec un Solartron 1260. La température de l'échantillon est prise par une sonde de température proche de la pastille. Deux types de mesures sont effectués en fonction du balayage en fréquence : pour l'une des pastilles les mesures sont effectuées entre 10 MHz et 1Hz et pour l'autre pastille les mesures sont effectuées entre 10 MHz et 10kHz, toujours avec une amplitude de 20 mV.

La **Figure II.8** présente les diagrammes d'impédance en fonction de la température, pendant le chauffage (**Figure II.8.a**) et pendant le refroidissement après chauffage (**Figure II.8.b**). Les mesures sont faites sur une gamme de fréquence de 10 MHz-1 Hz. Comme le montre la **Figure II.8.a**, seul le phénomène d'électrode bloquante est observé sur les diagrammes d'impédance effectués pendant le chauffage, bien qu'une légère dégradation du phénomène bloquant soit constatée pendant le chauffage (droite d'électrode bloquante moins verticale). Bien que la résistance totale fasse intervenir à la fois la contribution des grains et des joints de grains, la conductivité ionique globale suit une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation de 0,26 eV (**Figure II.8.c**), valeur typique des bons conducteurs ioniques, et en accord avec la littérature [115,121]. Cependant, les diagrammes d'impédance mesurés pendant la descente en température montrent clairement l'apparition d'un autre phénomène pour des températures inférieures à 60°C : un phénomène d'interface ou intergrains se développe avant le phénomène

d'électrode bloquante, se traduisant par un demi-cercle supplémentaire sur les diagrammes d'impédance.

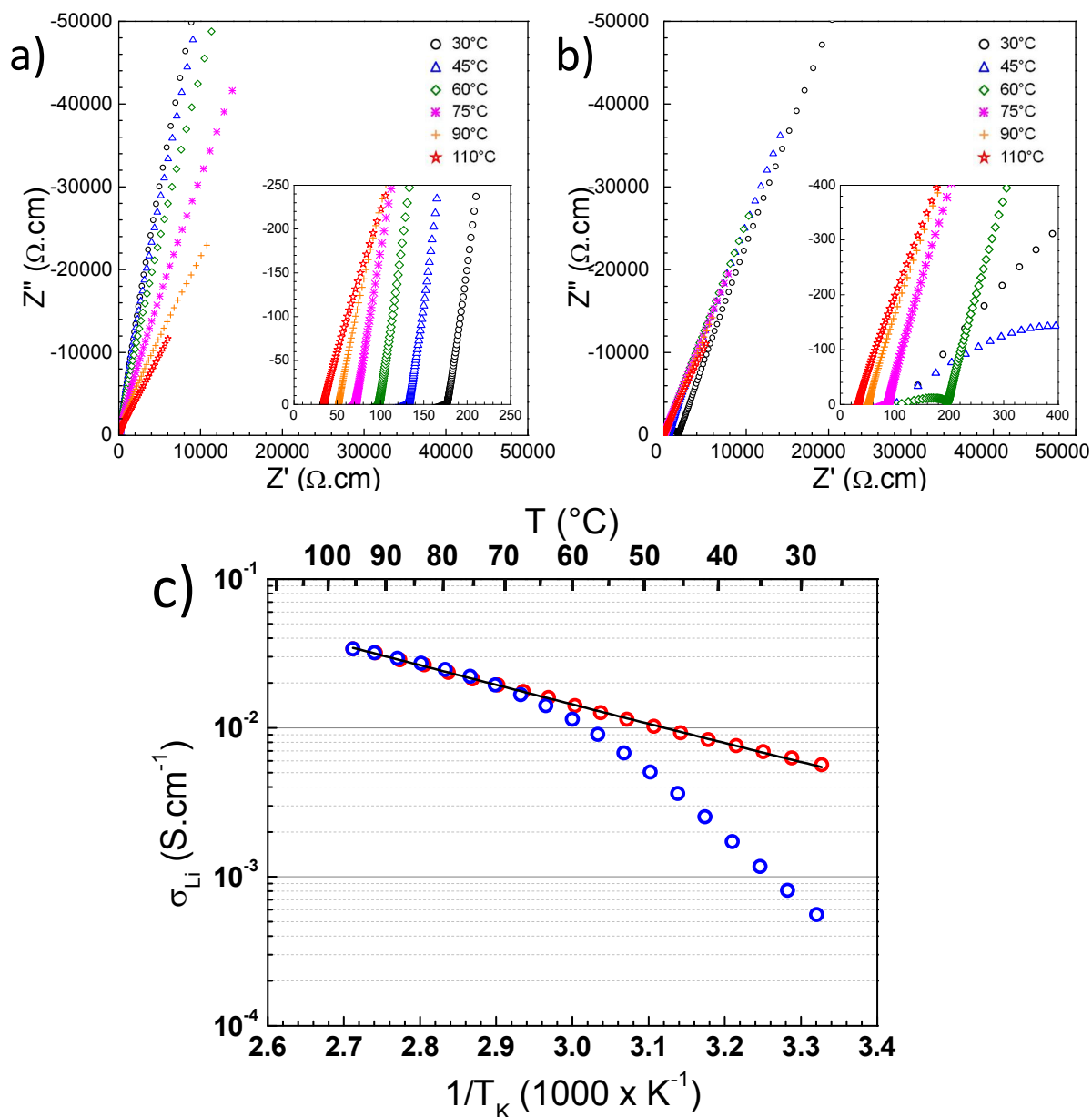


Figure II.8 : Diagrammes d'impédance de pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 mesurés

a) entre la température ambiante et 110°C (chauffage)

b) entre 110°C et la température ambiante (refroidissement)

et c) diagramme d'Arrhénius résultant (chauffage : points rouges ; refroidissement : points bleus)

Ainsi, si l'on trace la conductivité ionique globale, déterminée à partir de l'interception de la fin du demi-cercle avec l'axe des abscisses, les mesures ne suivent plus une loi d'Arrhénius (**Figure II.8.c**). Ce résultat était prévisible, compte tenu du fait que la résistance totale mesurée inclut des phénomènes supplémentaires. La conductivité ionique globale est alors plus faible à basses températures, par comparaison à la conductivité ionique mesurée pendant la phase de chauffage.

Nous avons voulu vérifier que cette mesure en Arrhénius n'avait pas entraîné un changement de la structure du matériau. Nous avons alors broyé la pastille, après avoir enlevé les électrodes d'or, pour enregistrer un diffractogramme en capillaire. Comme le montre la **Figure II.9**, aucun changement dans les diffractogrammes n'a été constaté après les mesures d'impédance.

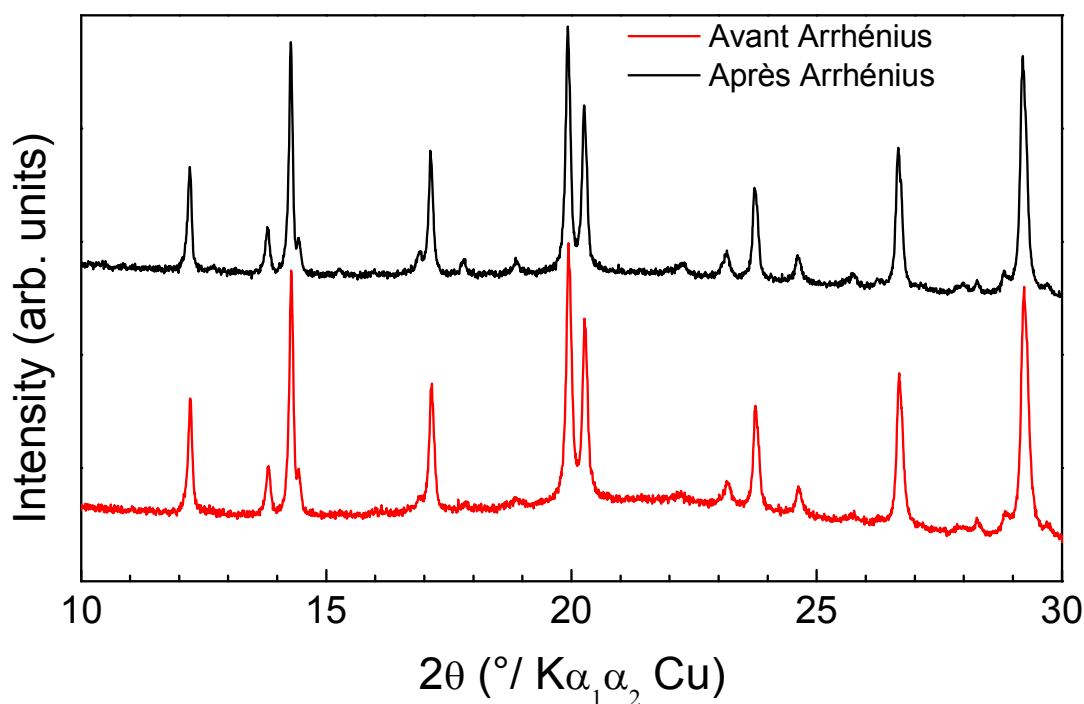


Figure II.9 : Diffractogrammes du $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 avant et après mesure en Arrhénius

Afin de vérifier si les mesures d'impédance pouvaient causer cette dégradation, nous avons effectué des mesures en température similaires avec une autre pastille dans une gamme de fréquence de 10 MHz-10 kHz. Comme le montre la **Figure II.10**, le diagramme d'impédance à température ambiante avant chauffage est, comme attendu, identique à celui discuté plus haut pour le balayage entre 10 MHz et 1 Hz. La seule différence provient du fait que le phénomène d'électrode bloquante est interrompu, à cause de la limite basse en fréquence plus haute (10 kHz

contre 1 Hz précédemment). Après les mesures d'impédance en chauffage-refroidissement, le diagramme d'impédance à température ambiante fait apparaître le même phénomène que celui discuté précédemment, à savoir l'apparition d'un demi-cercle caractéristique d'un phénomène d'interfaces ou intergrains. Dans le cas des mesures d'impédance avec le balayage de 10 MHz à 10 kHz, ce phénomène est d'une amplitude beaucoup moins importante que dans le cas des mesures effectuées jusqu'à plus basse fréquence (i.e. de 10 MHz à 1 Hz).

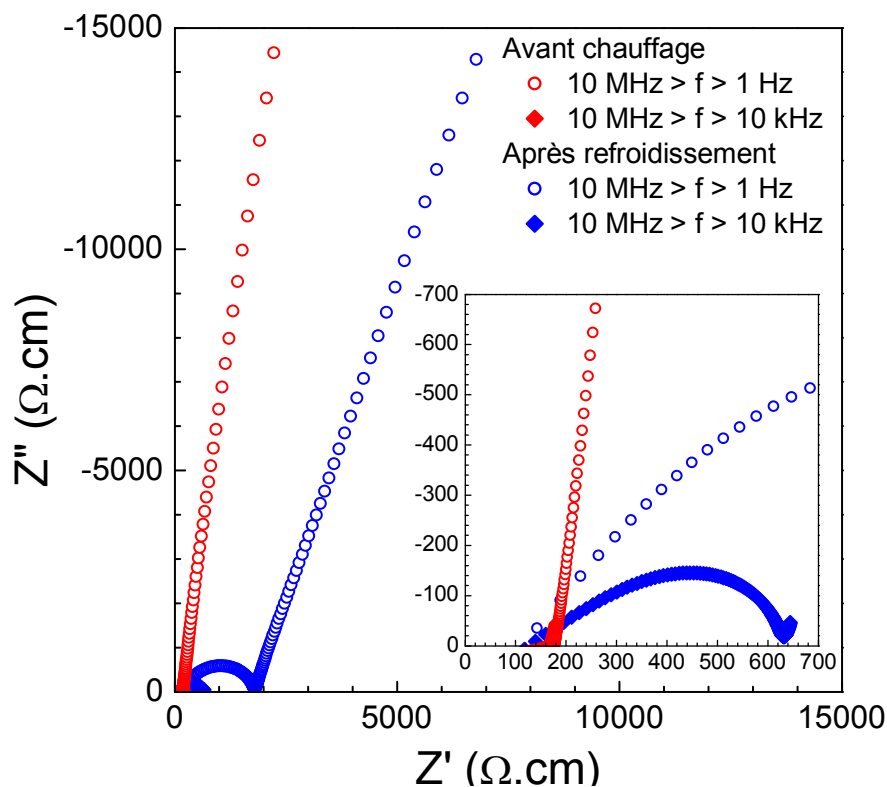


Figure II.10 : Diagrammes d'impédance à température ambiante avant chauffage (rouge) et après mesures en chauffant et refroidissant (bleu) pour les deux gammes de fréquences

Ces résultats révèlent qu'une tension alternative de 20 mV d'amplitude appliquée à la pastille sur une gamme de températures de l'ambiante à 110°C crée un phénomène d'interface/intergrains. Il est alors logique que ce phénomène soit plus fort lorsque le balayage inclut des fréquences plus basses puisque la tension alternative y est appliquée pour un nombre de périodes plus grand, chacune de ces périodes supplémentaires (i.e. de 10 kHz à 1 Hz) durant de surcroît plus longtemps.

La température à laquelle apparaît ce phénomène ne peut pas réellement être déterminée puisque le phénomène n'est pas visible pour des températures supérieures à 70°C (**Figure II.8.b**). Les fréquences auxquelles il peut être observé à ces températures dépassent certainement la capacité de notre appareillage (10 MHz). Cependant, il apparaît clairement que cette réaction est significative seulement au-delà de la température ambiante, puisque aucun changement n'a été visible sur les diagrammes d'impédance lorsque que l'on effectue des mesures successives à température ambiante.

A notre connaissance, ce type de comportement n'est pas rapporté dans la littérature. Dans le cas des matériaux de type LGPS, ou d'autres sulfures, les mesures sont effectuées généralement seulement en chauffant. Bron *et al.* ont effectué les mesures en refroidissant jusqu'à -120°C, mais n'ont pas effectué de mesures pour des températures supérieures à la température ambiante [115]. Aucune mesure en chauffant puis en refroidissant sur les matériaux de type LGPS, ou d'autres sulfures, n'est rapportée. Le résultat que nous venons de présenter pourrait être un premier indicateur de problèmes de stabilité électrochimique du matériau, puisque les mesures d'impédance ont un effet sur la dégradation de l'impédance de la pastille. Il est donc important de caractériser le plus proprement possible la fenêtre de stabilité électrochimique du matériau.

III- Stabilité (électro)chimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

A/ Stabilité face à un matériau d'électrode : le lithium métal

Impédance en fonction du temps : La stabilité du matériau par rapport au lithium métal a été évaluée par spectroscopie d'impédance. Nous avons effectué des mesures d'impédance sur une pastille pressée à froid de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (\varnothing 13 mm – 5 tons/370 MPa), avec des feuilles de lithium métal en tant qu'électrodes (non-bloquantes). Des mesures d'impédance ont été effectuées à différents moments entre $t=0$ et $t=94\text{h}$ pour un balayage de fréquences entre 10 MHz et 1 Hz, avec une amplitude de 50 mV.

DRX : Afin de caractériser le produit de réaction entre le lithium métal et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, quelques milligrammes de ce dernier ont été déposés sur une feuille de lithium métal. Ils ont alors été laissés en contact pendant 1 mois en boîte à gants. La mesure du DRX a été effectuée par le service RX de l'ICMCB en utilisant une cellule sous atmosphère d'argon avec une fenêtre de Kapton®.

Comme nous l'explicitons en partie A, un électrolyte solide se doit d'être stable vis à vis des matériaux d'électrode, or nous venons de mettre en doute cette stabilité pour notre matériau. Nous avons donc entrepris d'évaluer la stabilité de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 par rapport à des électrodes de lithium métal. Nous avons choisi le suivi d'impédance en fonction du temps. La **Figure III.1** montre les diagrammes d'impédance à température ambiante d'une cellule $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ en fonction du temps (de $t=0$ à $t=94\text{h}$) Le diagramme initial montre deux phénomènes se traduisant par deux demi-cercles, l'un étant le phénomène intergrains discuté en II-B-1, l'autre provenant très probablement de l'interface avec l'électrode de lithium métal. Cette dernière contribution suggère que l'interface n'est pas parfaitement non-bloquante. Ce phénomène d'interface augmente drastiquement avec le temps, se traduisant par une résistance de la cellule multipliée par dix en moins de cent heures. Une telle augmentation du phénomène d'interface avec le lithium métal montre clairement que $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 n'est pas stable avec ce dernier, même à température ambiante avec la formation d'un produit de réaction entre ces deux éléments à l'interface.

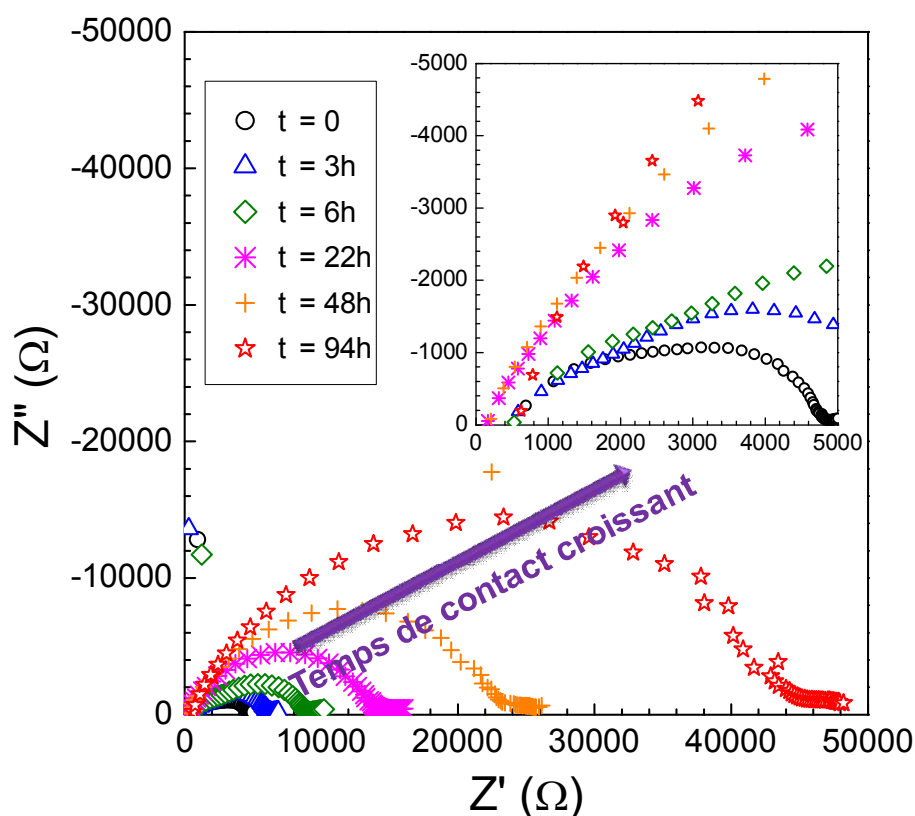


Figure III.1 : Diagrammes d'impédance d'une cellule $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}/\text{Li}$ en fonction du temps de contact.

D'après les calculs de Ong *et al.* [121], $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ réagirait avec le lithium et formerait $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_2S et Li_3P . Nous avons essayé de caractériser par DRX la composition du produit de réaction. La **Figure III.2** montre le diffractogramme d'une feuille de lithium sur laquelle ont été déposés quelques milligrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}$ après 1 mois de contact. Aucun pic de diffraction autre que ceux du lithium métal et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}$ et aucune bosse dans le fond continu n'ont été observés. Ce résultat suggère que l'épaisseur de cette couche de réaction est trop faible pour être caractérisée par simple DRX. Des techniques d'analyse de surface telle que la spectroscopie Auger ou XPS permettraient sans doute d'en apprendre davantage sur la composition du produit de réaction entre le lithium métal et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}$. Il est cependant très délicat de mettre à nu l'interface voulue pour l'observer par ce genre de techniques.

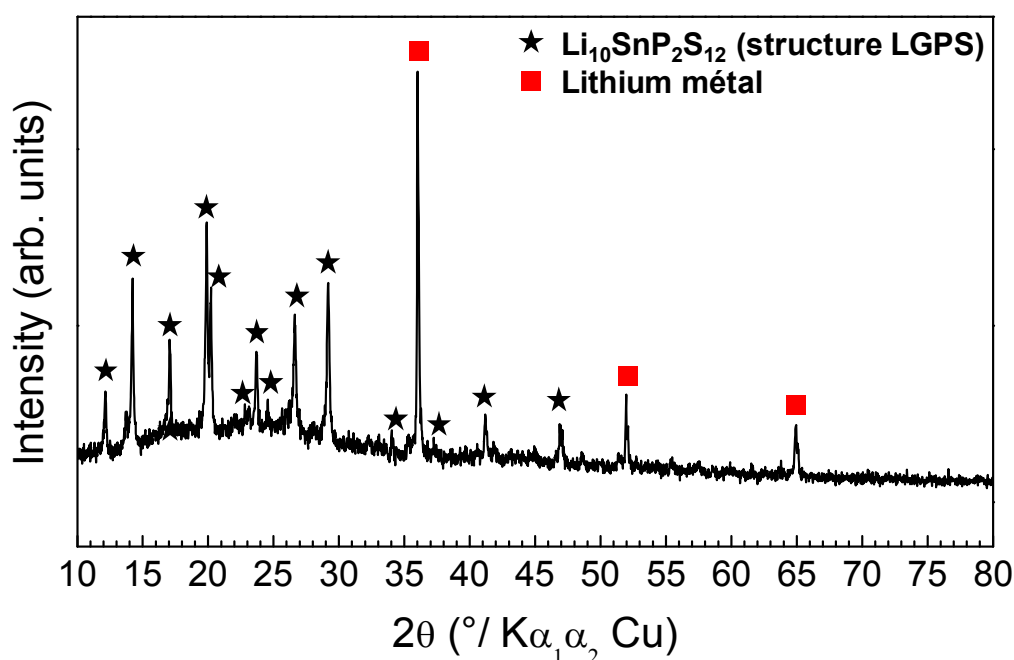


Figure III.2 : Diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 déposé sur une feuille de lithium métal après 1 mois de contact.

B/ Stabilité électrochimique : voltammétrie à 3 électrodes

Nous venons de confirmer la mise en évidence d'un problème de stabilité vis-à-vis du lithium métal. Il est donc important de caractériser la stabilité électrochimique du matériau.

Dans les publications récentes sur les électrolytes sulfures, la stabilité électrochimique est caractérisée par voltammétrie cyclique d'une pastille d'électrolyte en contact d'une électrode de travail et d'une électrode de lithium comme contre-électrode, jouant aussi le rôle de pseudo électrode de référence (voir partie A) [5,6,64,74,100,104]. Cependant comme nous venons de le voir, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ réagit avec le lithium, formant, selon les calculs, un alliage $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ parmi les produits de réaction [121]. La formation de cet alliage $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ pouvant modifier le potentiel de l'électrode de référence, l'utilisation du lithium métal est donc à éviter. Nous avons donc fait le choix de caractériser la fenêtre de stabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 par voltammétrie cyclique à trois électrodes en utilisant comme électrode de référence un mélange $\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}$.

Un point très peu discuté dans la littérature est le critère de stabilité à définir par voltammétrie cyclique. Ce critère n'est pas défini numériquement, que ce soit par le calcul ou bien par

convention. Il est généralement laissé à l'appréciation des auteurs des différentes publications. Nous avons donc essayé de définir un critère de stabilité que l'on appliquera à l'analyse des voltammogrammes de nos matériaux.

En voltammétrie cyclique, les courants mesurés dépendent de la vitesse de balayage, ce courant mesuré augmentant avec la vitesse de balayage. En nous basant sur différentes études par voltammétrie cyclique à 3 électrodes sur des électrolytes sulfures [51,149,150], nous avons décidé d'opter pour un critère de stabilité de $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour une vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1} .

*Cellule à trois électrodes : Sur un circuit imprimé conçu pour la voltammétrie en collaboration avec Rodolphe Decourt de l'ICMCB (**Figure III.3**), nous plaçons la cellule de mesure composée comme suit : sur les faces d'une pastille de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, des électrodes d'or sont déposées par pulvérisation cathodique en boîte à gants comme indiqué à la **Figure III.3** : l'électrode correspondant à l'électrode de travail (WE) est déposée sur la moitié de la surface de la pastille et l'électrode correspondant à la contre électrode (CE) est déposée sur toute la surface. Un fin morceau de pastille d'un mélange équimolaire de Ag_3SI (préparé comme publié par Takahashi et al. [151]) et d'argent Ag est utilisé comme électrode de référence (RE). Le potentiel mesuré de RE est de $2,11 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, en accord avec les travaux précédent [51].*

Voltammétrie : En utilisant un VMP (Biologic) galvanostat-potentiostat, nous avons mesuré les voltammogrammes cycliques à 20 mV.s^{-1} entre -2 V et $5 \text{ V vs. Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}$, en commençant par un balayage anodique ou par un balayage cathodique.

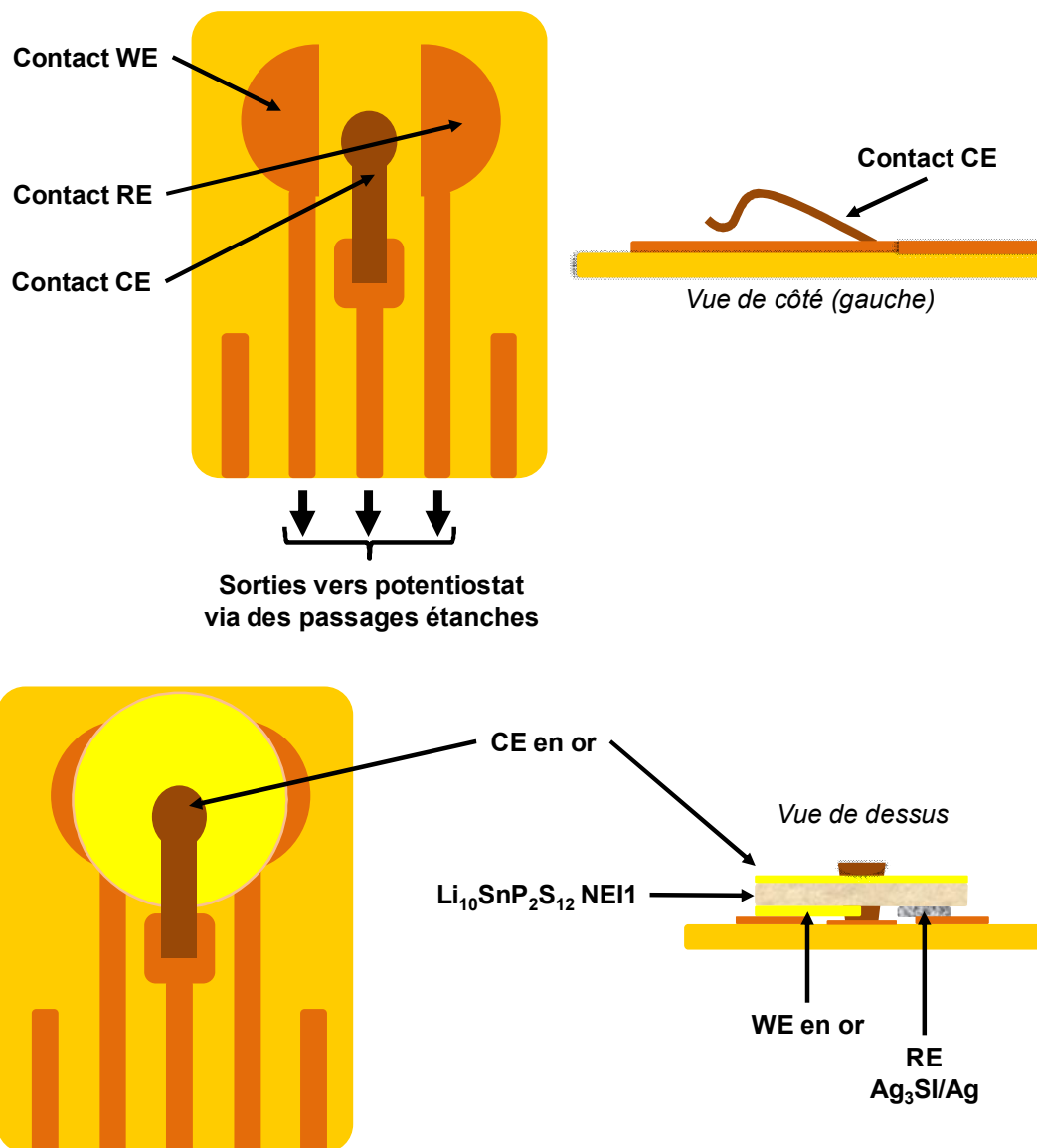


Figure III.3 : Circuit imprimé dédié à la voltammétrie cyclique à 3 électrodes sans la cellule de voltammétrie (haut) et avec la cellule de voltammétrie (bas)

La **Figure III.4** représente les voltammogrammes cycliques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Lorsque l'on commence par un balayage vers les hauts potentiels (sens de la flèche rouge, balayage anodique), une lente augmentation de la densité de courant est observée avec un plafonnement (environ $150 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) de cette dernière jusqu'à la limite haute en potentiel à environ 7 vs. Li^+/Li (**Figure III.4.a**). Durant le balayage retour une très faible densité de courant toujours positive est mesurée, et aucun pic de réduction correspondant à ce qui a été oxydé précédemment n'est observé. Si l'on considère le critère de stabilité défini précédemment ($10 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$), le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 est seulement stable jusqu'à 2,5 V vs. Li^+/Li . La partie cathodique (par rapport au potentiel d'équilibre de départ) du balayage sera décrite plus bas.

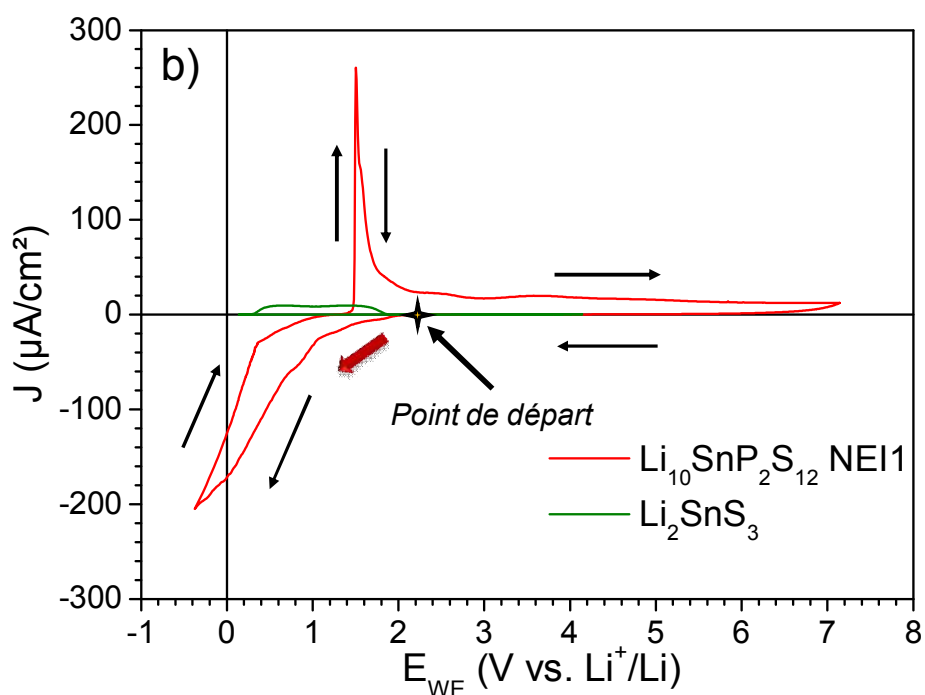
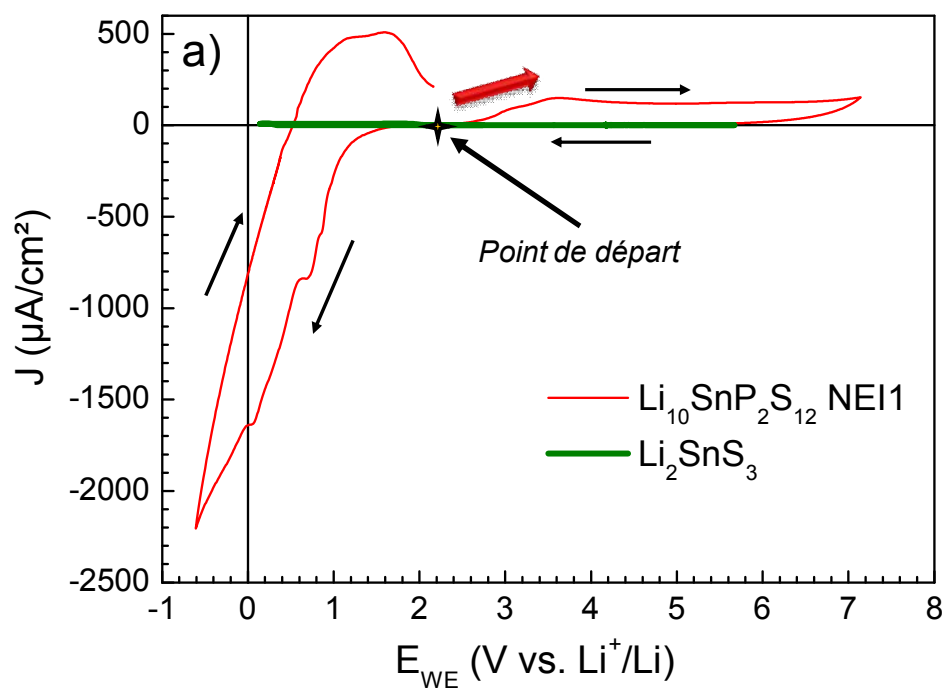


Figure III.4 : Cyclovoltammogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 commençant
a) par un balayage anodique et b) par un balayage cathodique. Vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}

Lorsque l'on commence par un balayage vers les bas potentiels (sens de la flèche rouge, balayage cathodique), la densité de courant de signe négatif augmente de façon beaucoup plus rapide jusqu'à $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à environ $-0,2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, où le sens de balayage est inversé (**Figure III.4.b**). Pendant le balayage retour, une vive réaction de (ré)oxydation (courant positif) apparaît à des potentiels encore cathodiques (par rapport au potentiel de départ de $2,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). Cette dernière est beaucoup plus forte que la réaction de réduction correspondante qui la précède. Le critère de stabilité est alors atteint à l'électrode de travail pour un potentiel de $1,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, avec une réactivité clairement plus grande par rapport à la région anodique. Lorsque le potentiel atteint ensuite la région anodique, un phénomène d'oxydation est mesuré, similaire (mais avec des courants plus faibles) à ce qui a été observé sur la **Figure III.4.a** avec un balayage initial anodique.

Par ailleurs, lorsque l'on effectue un balayage vers des potentiels cathodiques après un premier balayage anodique (**Figure III.4a**), une réaction de réduction apparaît, mais dont les caractéristiques (en particulier lorsque l'on inverse à nouveau le sens de balayage) sont différentes de ce qui a été mesuré avec un balayage initial cathodique. Cette différence de comportement est attendue, considérant le fait que le matériau est altéré irréversiblement par la réaction se produisant à l'électrode de travail pendant le balayage initial.

Dans le but d'évaluer la contribution de l'impureté Li_2SnS_3 , nous avons effectué des mesures de voltammétrie cyclique similaires sur le matériau pur que nous avons préparé (**Figure III.4** tracé en vert). Les densités de courant mesurées sont alors très faibles (inférieures au critère de stabilité de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), donc négligeables compte-tenu de la teneur en Li_2SnS_3 devant les densités de courant totales mesurées sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

Ainsi toutes ces mesures de voltammétrie révèlent une forte réactivité en réduction de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ pour des potentiels inférieurs à $1,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, avec une (ré)oxydation suggérant une réaction différente. Pour des potentiels anodiques, l'oxydation du matériau commence dès $2,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, mais semble être limitée d'un point de vue cinétique, sans aucune réaction de réduction inverse observée. D'un point de vue purement numérique, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ aurait donc une fenêtre de stabilité électrochimique de 1 V (avec une réactivité plus importante en réduction).

IV- Utilisation en cellule tout-solide

Comme nous venons de le voir, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 présente une fenêtre de stabilité électrochimique limitée, et notamment à bas potentiel (instable pour des potentiels inférieures à 1,5 V vs. Li^+/Li). Nous avons tout de même essayé d'utiliser ce matériau dans une cellule tout-solide selon plusieurs configurations.

A/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte

Préparation des cellules tout-solide : En nous basant sur une méthode utilisée au LRCS [74], nous avons préparé les cellules tout-solide comme suit (**Figure IV.1**) :

- Les électrodes composites sont préparées en mélangeant 60 mg de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte, 40 mg de matériau actif (LiCoO_2 fourni par la SAFT pour la positive et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fourni par UMICORE pour la négative) et 5 mg de VGCF (Showa Denko).
- En boîte à gants, la cellule est assemblée en pressant à froid (\varnothing 10mm, 5 tons/370 MPa) 80 mg de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 en tant qu'électrolyte solide et 10 mg d'électrode composite (positive et négative). Dans cette configuration, la capacité de la positive est de 0,475 mA.h (pour $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + 0,5 \text{ Li}^+ + 0,5 e^-$) et celle de la négative est de 0,608 mA.h (pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3 \text{ Li}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), permettant d'utiliser complètement la capacité de la positive pendant le cyclage. La cellule est alors placée dans un bocal étanche avec des passages électriques sous atmosphère d'argon pour être extraite de la boîte à gants.

Cyclage galvanostatique : Commençant par la charge, le cyclage de la cellule a été mené avec une densité de courant de $64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (1 Li en 20 heures pour l'électrode positive) en utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic). La limite basse de tension est fixée à 1,5 V ou 1,6 V et plusieurs limites hautes de tension ont été étudiées. Après avoir atteint les limites en tension, la cellule est placée en relaxation (OCV) pendant 1 heure, ou jusqu'à atteindre une variation de la tension inférieure à 5 mV.h^{-1} .

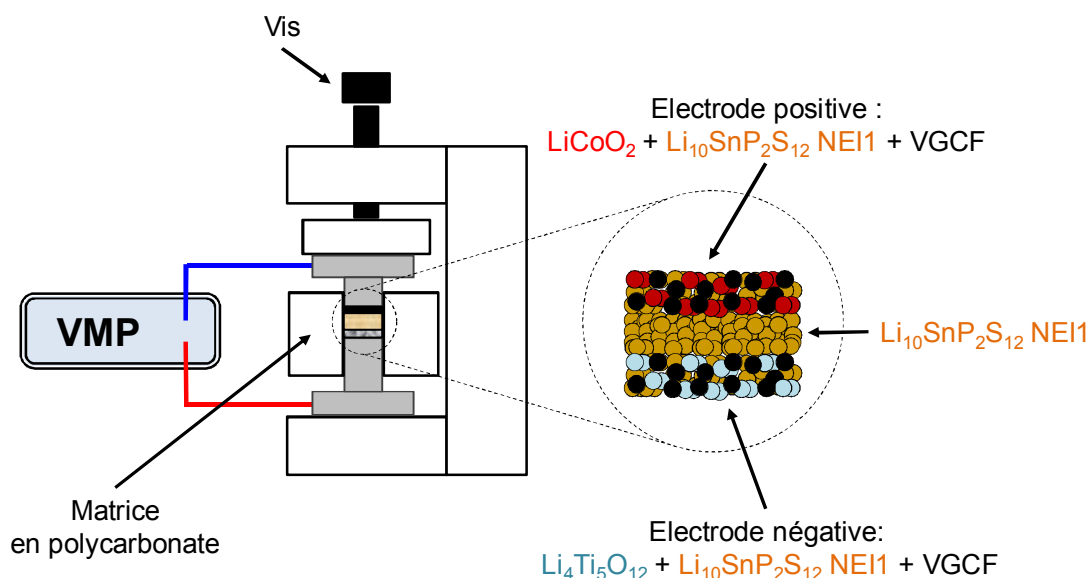


Figure IV.1 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Nous avons dans un premier temps cherché à utiliser $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}$ comme électrolyte dans une cellule tout-solide. Pour éviter le problème de stabilité à bas potentiel, nous avons décidé d'utiliser $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'électrode négative (potentiel d'insertion des lithium à environ 1,6 V vs. Li^+/Li). L'instabilité à haut potentiels de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12} \text{ NEI1}$ étant limitée, nous avons choisi LiCoO_2 comme matériau d'électrode positive (potentiel de désintercalation de 0,5 Li à 4,2 V vs. Li^+/Li).

Nous avons d'abord vérifié qu'aucune réaction ne se produit entre LiCoO_2 et l'électrolyte dans l'électrode positive. Nous avons enregistré un diffractogramme de la composite de la positive 1 mois après sa préparation. L'affinement Le Bail (**Figure IV.2**) montre la présence des deux phases LiCoO_2 et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, sans changement significatif des paramètres de maille de ces phases. Bien que $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ne soit pas stable aux potentiels de désintercalation du lithium dans LiCoO_2 , la réaction semble limitée comme le suggère le voltammogramme cyclique discuté en III-.

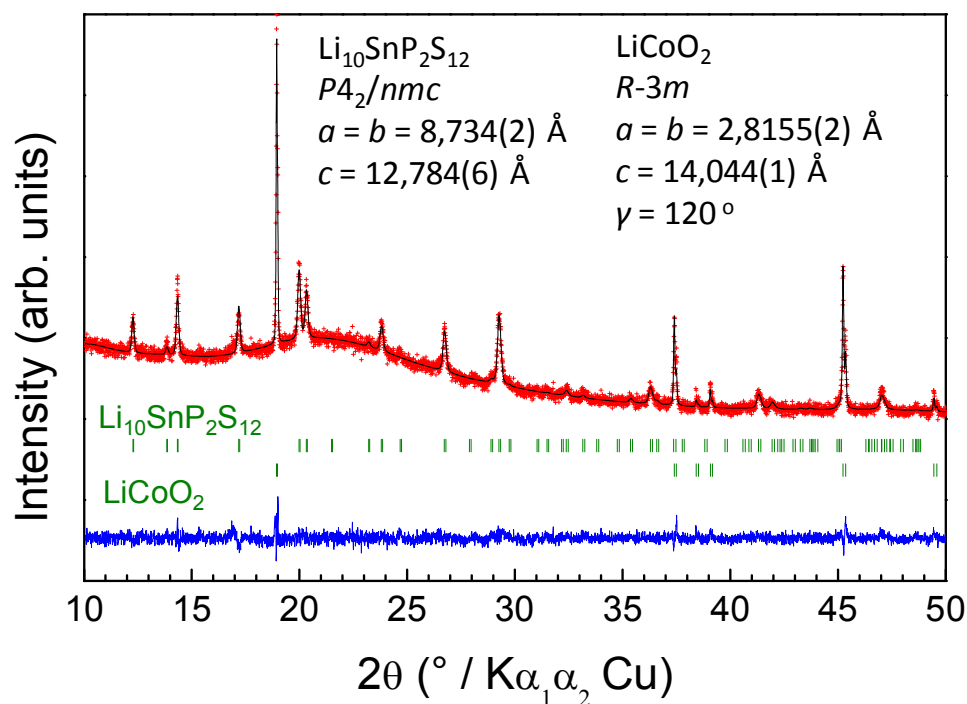


Figure IV.2 : Diffractogramme de la composite $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1
1 mois après sa préparation

La **Figure IV.3** représente des courbes de cyclage obtenues pour plusieurs limites hautes en potentiel (2,5, 2,8, 3,3, et 3,5 V). Ces différentes courbes montrent un problème de reproductibilité entre les différents cyclages, et ce dès le début de la désintercalation des ions lithium de LiCoO_2 .

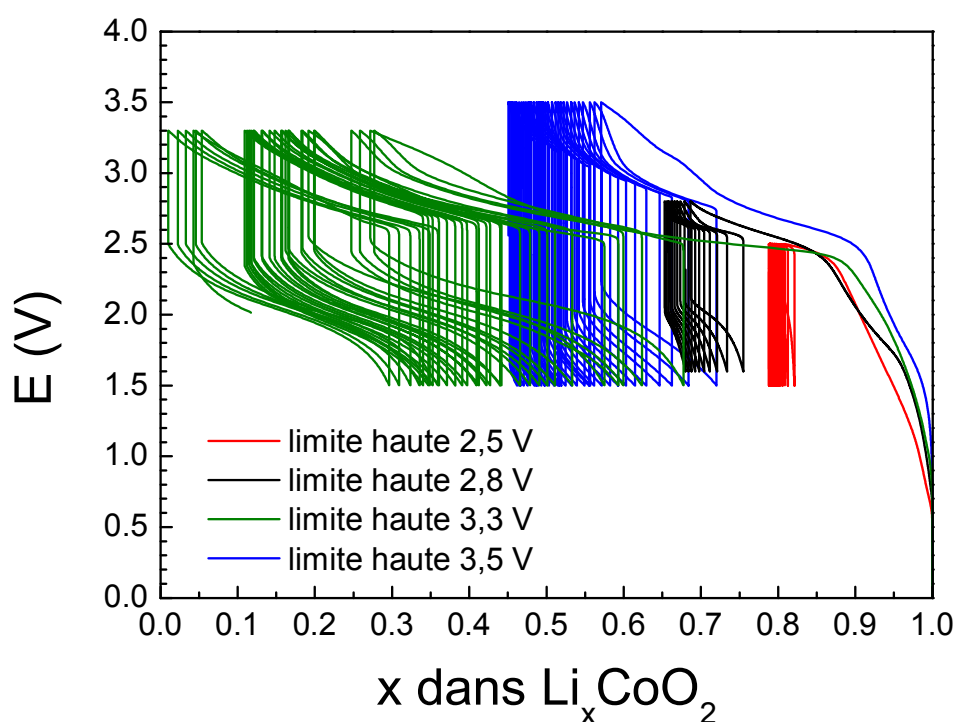


Figure IV.3 : Courbes de cyclage de cellules tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}\text{NEI1}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ – 1 Li en 20 h)

Un point commun entre les différentes courbes de cyclage est la polarisation importante. La **Figure IV.4** représente la courbe de cyclage d'une des cellules présentant le moins de polarisation (limite haute à 2,8 V) en fonction du temps. Alors que les courbes de charge ou décharge font apparaître une polarisation croissant rapidement mais graduellement au cours du temps, les courbes de relaxation font apparaître un retour quasi instantané du potentiel à sa valeur d'équilibre. Ceci suggère que la polarisation est due à une dégradation des contacts au sein de la cellule, plus qu'à l'apparition de gradients de concentration au sein des deux électrodes.

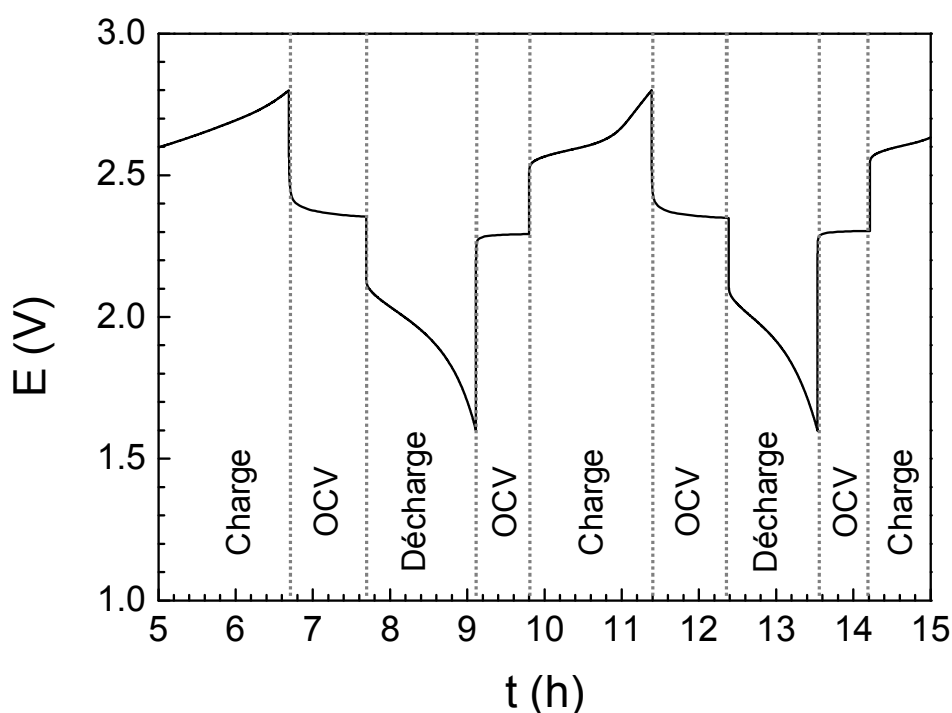


Figure IV.4 : Courbe de cyclage en fonction du temps d'une cellule tout-solide

$\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ – 1 Li en 20 h)

Ce comportement est très vraisemblablement dû au caractère solide des composants de la cellule et à la dégradation de leur cohésion sous l'effet des changements de volume lors de la lithiation ou délithiation. Ceci rend les conditions de réalisation de la cellule (et en particulier la pression appliquée) critiques pour son fonctionnement d'où sans doute les problèmes de réversibilité que nous avons rencontrés. Il s'agit bien là du défaut attendu des systèmes véritablement tout-solide.

B/ Détermination de l'activité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$

L'instabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 nous a amenés à nous interroger sur l'activité électrochimique du matériau à bas potentiel. Ainsi il nous a paru concevable d'utiliser $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme matériau d'électrode négative.

1. Etude en cellule avec un électrolyte liquide

Préparation des piles boutons :

- Les électrodes composites sont préparées par mélange au mortier de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 ou Li_2SnS_3 comme matériau actif (~80 % massique), de carbone Super P comme conducteur électronique (~15 % massique) et de PVDF comme liant (~5 % massique). Les masses des électrodes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et de Li_2SnS_3 sont respectivement de 12,3 mg et 17,7 mg.
- Ces électrodes sont assemblées dans des piles bouton utilisant deux séparateurs Celgard et Villédon, 30 mL d'une solution 1 M de LiTFSi dans un mélange 50/50 de TEGDME/1,4-dioxane comme électrolyte liquide (Sigma Aldrich) et une feuille de lithium en tant que négative. Toutes ces opérations se sont faites en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Cyclage galvanostatique : Commençant par la décharge, le cyclage de la cellule a été mené avec un courant de 38,7 μA (154,5 μA pour Li_2SnS_3) en utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic). Dans ces conditions, le régime de cyclage est de 1 Li en 9 heures. Les limites de potentiels sont fixées à 0,1 V vs. Li^+/Li et 4 V vs. Li^+/Li .

Afin d'évaluer l'activité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, nous avons préparé une pile bouton avec un électrolyte liquide (1 M LiTFSi, TEGDME/1,4-dioxane 50/50) face à du lithium métal, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 jouant le rôle de matériau actif de positive. La **Figure IV.5** représente la courbe de première décharge de la pile bouton de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1, à un régime de 1Li en 9 heures. Il existe très peu de résultats publiés sur le comportement à bas potentiel de l'électrolyte liquide utilisé. Récemment Heine *et al.* ont étudié un électrolyte LiTFSi dans un solvant TEGDME. Ils ont montré que cet électrolyte seul ne formerait pas de SEI stable à la négative (carbone ou lithium métal). L'ajout d'additif FEC améliorerait cependant la stabilité de cette SEI [152]. Afin de connaître exactement le comportement électrochimique de l'électrolyte utilisé, nous avons effectué un « test à blanc » (i.e. pile bouton seulement composée d'électrolyte et de la négative de lithium) dans les mêmes conditions de cyclage que pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. La capacité maximale obtenue est de 1 $\mu\text{A.h}$, ce qui peut être considéré comme une contribution négligeable.

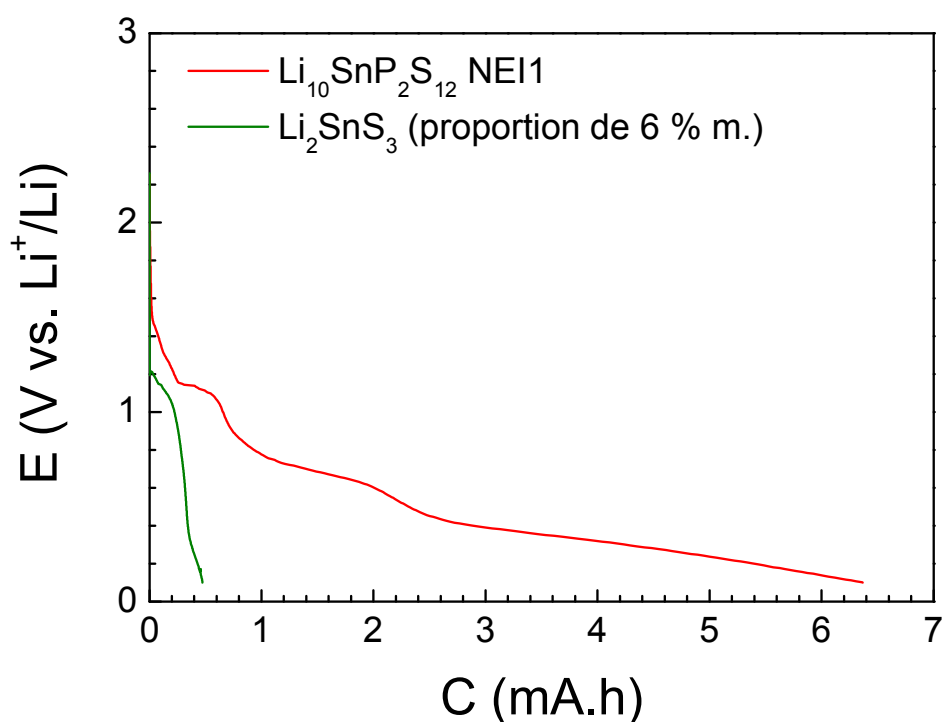
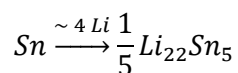
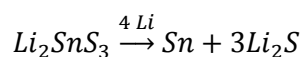


Figure IV.5 : Courbe de 1^{ère} décharge en pile bouton de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (1 Li en 9h).
La contribution de Li_2SnS_3 est aussi représentée

Nous avons aussi caractérisé Li_2SnS_3 (impureté présente dans notre matériau) dans les mêmes conditions (**Figure IV.6**). Un pseudo plateau à 1,2 V vs. Li^+/Li suivi d'un deuxième à 0,4 V vs. Li^+/Li sont observés, correspondant à une capacité de 895 mA.h.g⁻¹, soit 8 Li par Sn selon très probablement les réactions de conversion et d'alliage suivants :



Après la décharge de la cellule jusqu'à 0,1 V vs. Li^+/Li , moins d'un ion lithium peut être extrait lors de la charge, montrant un problème de réversibilité. Ce problème de réversibilité est connu dans les réactions de conversion et d'alliage, dû notamment aux forts changements volumiques des électrodes, et pourrait être en partie résolu avec une formulation d'électrode plus adaptée. Nous notons ainsi que Li_2SnS_3 présente une activité électrochimique potentiellement intéressante pour une utilisation en tant que matériau d'électrode négative. Cette propriété n'a pourtant pas été considérée par Brant *et al.*, présentant Li_2SnS_3 comme un potentiel électrolyte solide [133].

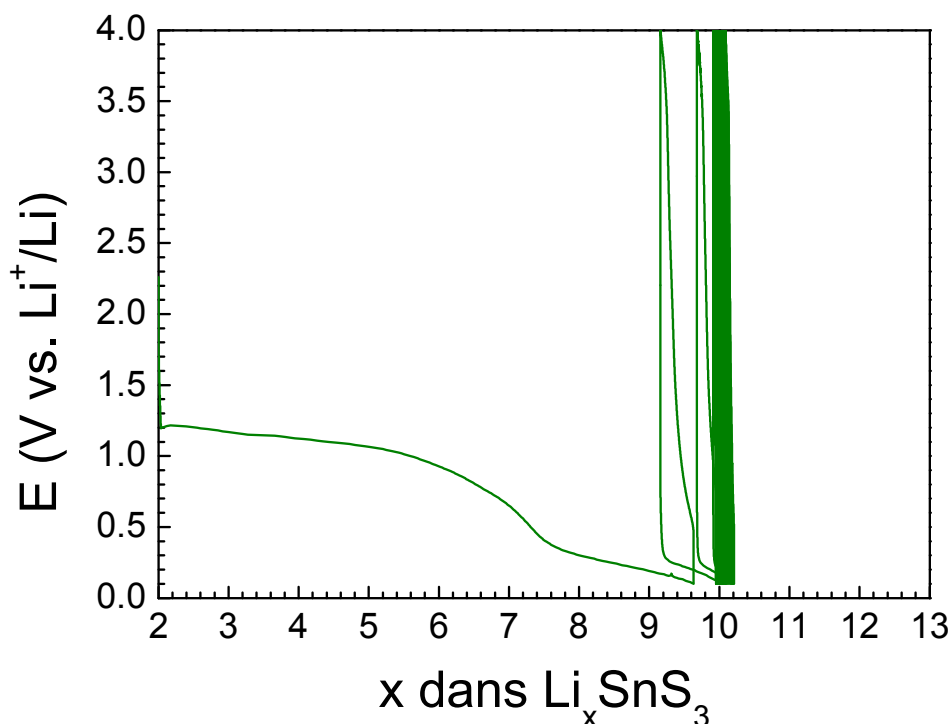
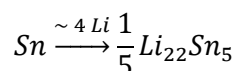
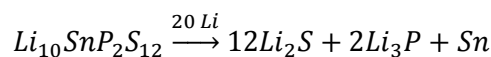


Figure IV.6 : Courbe de cyclage d'une pile bouton de Li_2SnS_3 (1 Li en 9h)

La première décharge de la pile bouton utilisant $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme matériau d'électrode (**Figure IV.5**) présente plusieurs phénomènes : un premier commençant au potentiel de départ (2,2 V vs. Li^+/Li) jusqu'à un potentiel d'environ 1,2 V vs. Li^+/Li , suivi par trois pseudo-plateaux. Le premier pseudo-plateau à 1,2 V vs. Li^+/Li pourrait être dû à la réaction de l'impureté Li_2SnS_3 . Les deux autres pseudo-plateaux sont respectivement entre 0,8 V vs. Li^+/Li et 0,6 V vs. Li^+/Li et entre 0,5 V vs. Li^+/Li et la fin de la décharge à 0,1 V vs. Li^+/Li . A la fin de la première décharge, la capacité est de 6,4 mA.h (pour 17,7 mg de matériau). La charge suivante n'a pas pu se faire, la courbe de cyclage étant alors erratique (non représentée).

En nous basant sur le cyclage de Li_2SnS_3 avec les mêmes limites en potentiel et l'affinement Rietveld du diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (voir I-), il est possible de calculer la contribution de Li_2SnS_3 dans la capacité de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Nous avons alors représenté sur la **Figure IV.5** la courbe de première décharge de Li_2SnS_3 en considérant la quantité de ce matériau en tant qu'impureté dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Ainsi la contribution de Li_2SnS_3 serait au maximum de 0,5 mA.h dans notre pile bouton. La capacité de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à la fin de la première décharge est alors de 5,9 mA.h, correspondant à environ 16 Li par mole de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Ces lithium pourraient être une partie de ceux réagissant potentiellement avec la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ selon les réactions de conversion et d'alliage suivantes :



Ce type de réactions engendre des changements volumiques importants dans les électrodes pouvant expliquer que la charge suivante n'ait pu se faire correctement.

2. Etude en cellule avec un électrolyte solide

Préparation des cellules tout-solide (Figure IV.7) :

- Les électrodes composites sont préparées en mélangeant 60 mg de Li_6PS_5Cl comme électrolyte fourni par Sylvain Boulineau du LRCS, 40 mg de $Li_{10}SnP_2S_{12}$ NEI1 (ou Li_2SnS_3) comme matériau actif et 5 mg de VGCF.
- En boîte à gants, la cellule est assemblée en pressant à froid (\varnothing 10mm, 5 tons/370 MPa) 80 mg de Li_6PS_5Cl en tant qu'électrolyte solide, et 10 mg d'électrode composite (15 mg pour Li_2SnS_3) et une feuille de lithium en tant que négative. La cellule est alors placée dans un bocal étanche avec des passages électriques sous atmosphère d'argon.

Cyclage galvanostatique : Commencant par la décharge, le cyclage de la cellule a été mené avec une densité de courant de $64 \mu A.cm^{-2}$ en utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic). Dans ces conditions, le régime de cyclage est de 1 Li en 3 heures pour $Li_{10}SnP_2S_{12}$ NEI1 et 1 Li en 9 heures pour Li_2SnS_3 . Les limites de potentiels sont fixées à 0,1 V et 5 V vs. Li^+/Li .

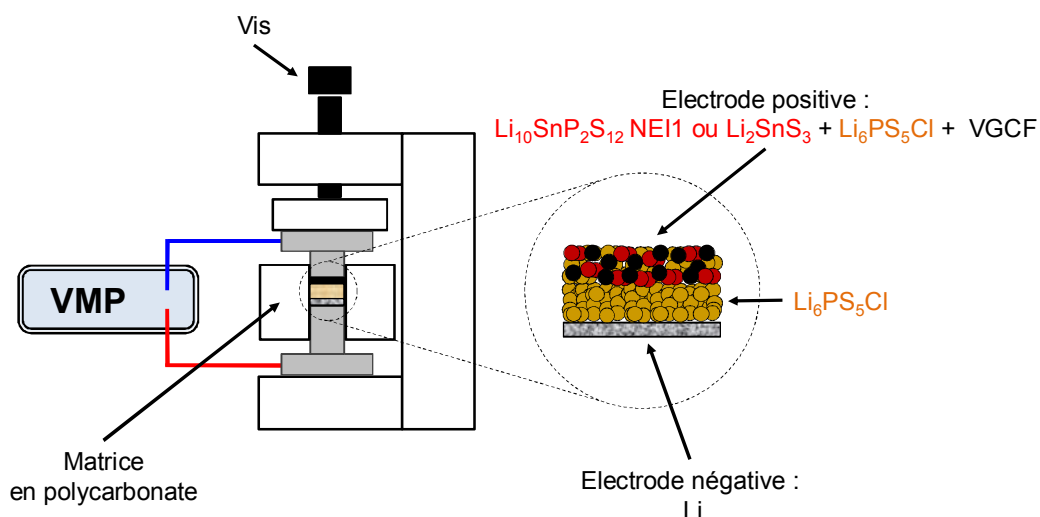


Figure IV.7 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ /Li

Spectroscopie Mössbauer : Dans le cadre du RS2E, les mesures de spectroscopie Mössbauer de l'étain ont été effectuées à l'ICG de Montpellier par Jean-Claude Jumas. Les absorbeurs ont été préparés en boîte à gants de façon à éviter tout contact avec l'air. La poudre de matériau est placée dans un support en plomb d'un diamètre utile de 1,2 cm sur lequel sont ensuite collées deux fenêtres en polymère transparent aux rayons γ . L'absorbeur contient entre 15 et 30 mg de poudre sans aucun liant.

Tous les spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions en mode transmission. La source utilisée $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ d'activité nominale 370 MBq est montée sur un spectromètre WissEl fonctionnant en accélération constante. L'échelle du déplacement isomérique est calibrée par rapport au standard BaSnO_3 .

Les termes IS, QS et LW correspondent respectivement aux déplacements isomériques (isomer shift) à l'éclatement quadripolaire (quadrupolar splitting) et à LW correspond à la largeur à mi-hauteur (Full width at half maximum).

De manière équivalente aux piles boutons étudiées dans le point précédent, des cellules tout-solide ont été préparées en utilisant $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte solide, considéré comme stable vis-à-vis du lithium métal [74], une électrode composite dans laquelle $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 joue le rôle de matériau actif de positive et du lithium métal en tant que négative. La **Figure IV.8**

représente la courbe de cyclage d'une telle cellule en commençant par la décharge, sous une densité de courant de $64 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Contrairement à ce qui a été observé en électrolyte liquide, la première décharge de la cellule avec $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme matériau d'électrode (**Figure IV.8**) présente deux phénomènes : un premier phénomène commençant au potentiel de départ ($2,4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) jusqu'à un potentiel d'environ $0,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ et un pseudo-plateau entre $0,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ et la fin de la décharge. Le régime de 1 Li en 3 heures, plus fort que celui utilisé pour le cyclage en électrolyte liquide (1 Li en 9 heures) pourrait expliquer la différence dans les phénomènes observés avec ce qui a été discuté le point précédent : un régime plus lent permet de mieux différencier les phénomènes qui se produisent pendant le cyclage. A la fin de la première décharge, la capacité est de $1,6 \text{ mA.h}$. Pendant les charges et décharges suivantes, la courbe de cyclage présente une forte polarisation, entraînant une perte de capacité qui ne dépasse pas les $0,25 \text{ mA.h}$ en fin de charge ou décharge)

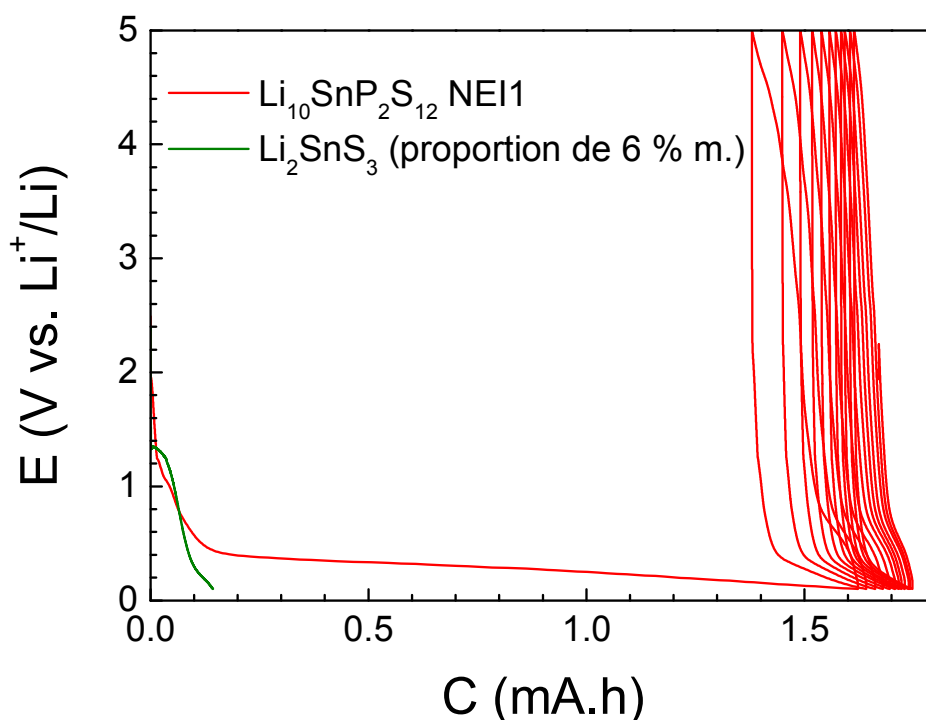


Figure IV.8 : Courbe de cyclage d'une cellule tout-solide $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ /Li ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 3h). La contribution de Li_2SnS_3 (1^{ère} décharge) est aussi représentée

A l'instar de ce qui a été fait pour les cyclages en électrolyte liquide, il est nécessaire de calculer la contribution de Li_2SnS_3 à la capacité de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Pour ce faire, nous avons caractérisé ce matériau dans les mêmes conditions en cellule tout-solide (**Figure IV.9**). Un pseudo plateau est mesuré à 1,4 V vs. Li^+/Li , soit à un potentiel légèrement supérieure à celui observé en lors du cyclage en électrolyte liquide (1,2 V vs. Li^+/Li). La capacité en fin de première décharge est de 620 mA.h.g⁻¹, correspondant à 5 Li par Sn selon très probablement la réaction de conversion proposée précédemment ($\text{Li}_2\text{SnS}_3 + 4\text{Li} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{S} + \text{Sn}$), suivie par un début d'alliage de l'étain métallique. Après la décharge de la cellule jusqu'à 0,1 V vs. Li^+/Li , la charge n'est pas possible, la courbe de cyclage étant alors erratique (non représentée). Le démontage de la cellule après cyclage permet d'observer une désolidarisation de l'électrode positive du reste de la cellule, très probablement dû à l'expansion volumique se produisant lors de la réaction de conversion pendant la décharge. Ce problème de cyclabilité peut être légèrement amoindri en déchargeant une cellule identique à 0,5 V vs. Li^+/Li (**Figure IV.9**), au détriment bien sûr de la capacité.

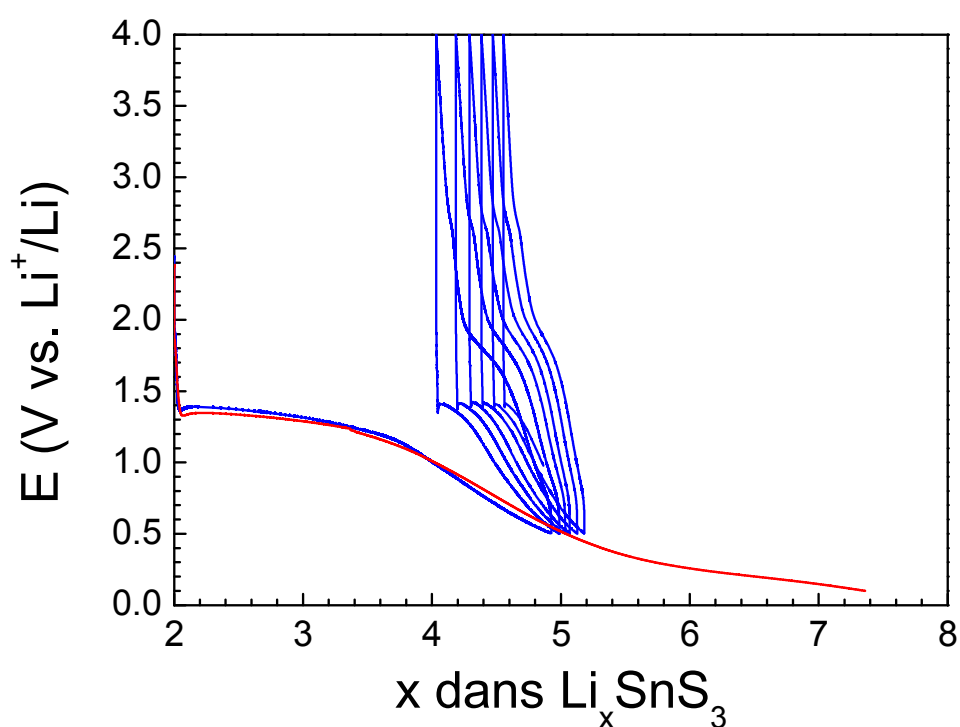


Figure IV.9 : Courbes de cyclage de cellules tout-solide $\text{Li}_2\text{SnS}_3/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$
(64 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 9h)

Cette caractérisation nous permet donc d'estimer une valeur maximale de la contribution de Li_2SnS_3 à la décharge de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (le régime étant plus faible pour la cellule tout-solide de Li_2SnS_3). Nous avons alors représenté sur la **Figure IV.8** la courbe de première décharge de Li_2SnS_3 en considérant la quantité de ce matériau en tant qu'impureté dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Ainsi la contribution de Li_2SnS_3 serait au maximum de 0,15 mA.h dans notre cellule. Par ailleurs, la contribution de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, étudiée dans les mêmes conditions de cyclage par Sylvain Boulineau, est de 0,3 mA.h [153]. Finalement la capacité de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à la fin de la première décharge est de 1,15 mA.h. Cette dernière correspond à 7,6 Li par mole de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, intervenant sans doute dans les réactions de conversion et d'alliage présentées dans le point précédent.

En collaboration avec l'ICG de Montpellier dans le cadre du RS2E, une électrode composite de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 a été analysée par spectroscopie Mössbauer de l'étain après la première décharge à 0,1 V vs. Li^+/Li dans les mêmes conditions que précédemment. (**Figure IV.10**). La faible quantité de matériau (10 mg d'électrode composite) explique la faible absorption Mössbauer. L'analyse des différents signaux est donc difficile. Parmi les signaux observés, il apparaît une contribution représentée en bleue pouvant être celle de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 ou de Li_4SnS_4 , dont le signal par spectroscopie Mössbauer a été analysé précédemment (voir I-). L'origine de la contribution représentée en magenta n'a malheureusement pas pu être déterminée. Finalement la contribution représentée en noir semble être celle d'un alliage Li_xSn , la faible absorption Mössbauer ne nous permettant pas de déterminer sa composition exacte. La présence d'alliage Li_xSn confirmerait alors l'hypothèse d'une activité électrochimique de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à bas potentiel via des réactions de conversion et d'alliage.

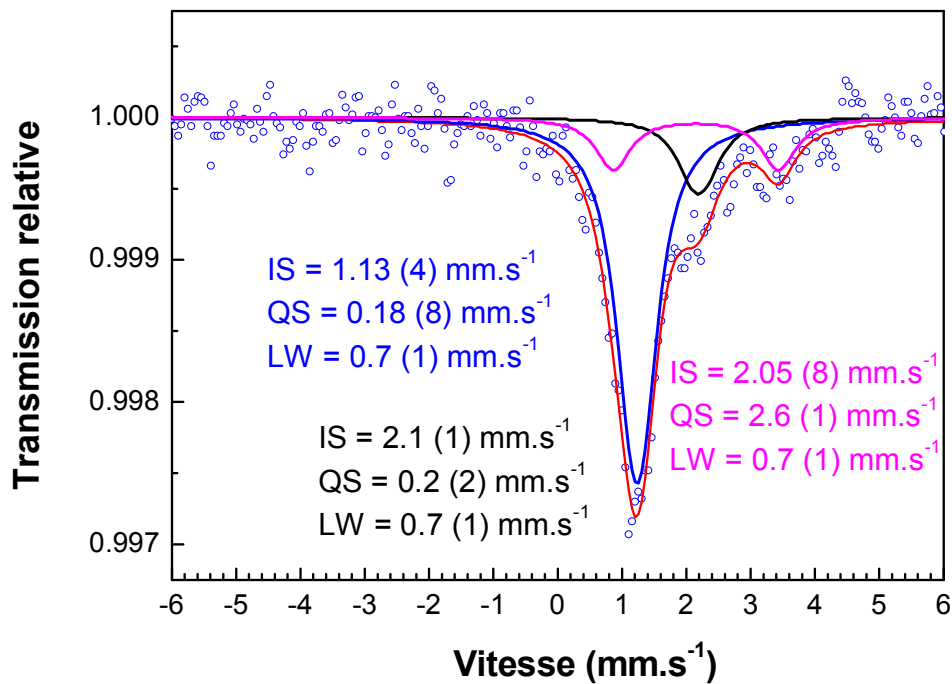


Figure IV.10 : Spectre Mössbauer de l'étain d'une électrode composite de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 après la 1^{ère} décharge

C/ Utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 à la fois comme électrolyte et négative

Préparation des cellules tout-solide (Figure IV.11) :

- La composite de l'électrode positive est préparée en mélangeant 60 mg de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte solide, 40 mg de LiCoO_2 (fourni par SAFT) et 5 mg de VGCF (Showa Denko).
- La composite de l'électrode négative est préparée en mélangeant 100 mg de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme matériau actif et 5 mg de VGCF.
- En boîte à gants, la cellule est assemblée en pressant à froid (\varnothing 10mm, 5 tons/370 MPa) 80 mg de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 en tant qu'électrolyte solide, et 10 mg d'électrodes composites (positive et négative). La cellule est alors placée dans un bocal étanche avec des passages électriques sous atmosphère d'argon.

Le cyclage de la cellule a été mené avec une densité de courant de $64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (en commençant par la charge) en utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic). Dans ces conditions, le régime de cyclage est de 1 Li en 20 heures. Les limites de tension sont fixées à 2 V et 3,7 V. Une des cellules est placée en relaxation après la première charge.

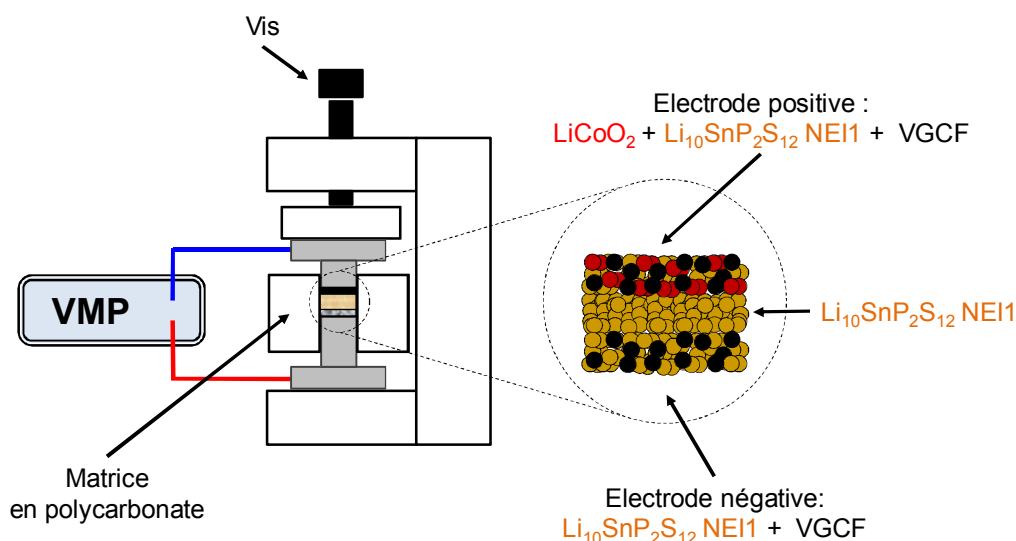


Figure IV.11 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1

L'activité électrochimique à bas potentiel de la phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ayant été confirmée par l'étude précédente, il est possible d'imaginer l'assemblage d'une cellule où $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ pourrait jouer à la fois le rôle d'électrolyte solide et de matériau d'électrode négative. Nous avons donc assemblé des cellules tout-solide utilisant une électrode positive composite $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/VGCF, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte et une électrode composite $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/VGCF comme négative.

La **Figure IV.12** montre le cyclage d'une cellule tout-solide. Une desintercalation de 0,5 lithium de LiCoO_2 , correspondant à la réaction de 1,3 lithium par mole de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à la négative, a eu lieu pendant la première charge. La tension de la cellule à la composition $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ est de 3,6 V, au lieu de 4,2 V vs. Li^+/Li , signifiant que le potentiel à l'électrode négative serait de 0,6 V vs. Li^+/Li . Ce potentiel pourrait correspondre au phénomène se produisant au deuxième pseudo-plateau de 0,8 V vs. Li^+/Li à 0,6 V vs. Li^+/Li sur la **Figure IV.5**. Après la première charge seulement 0,05 lithium ont pu être réintercalés dans LiCoO_2 pendant la première décharge, la capacité se dégradant pendant le cyclage.

Au-delà de cette non-réversibilité qui n'est pas surprenante au vu des expériences précédentes, il est important de noter qu'aucun court-circuit n'a été constaté pendant le cyclage, montrant que la réaction à la négative ne se propage pas au travers de l'électrolyte jusqu'à la positive.

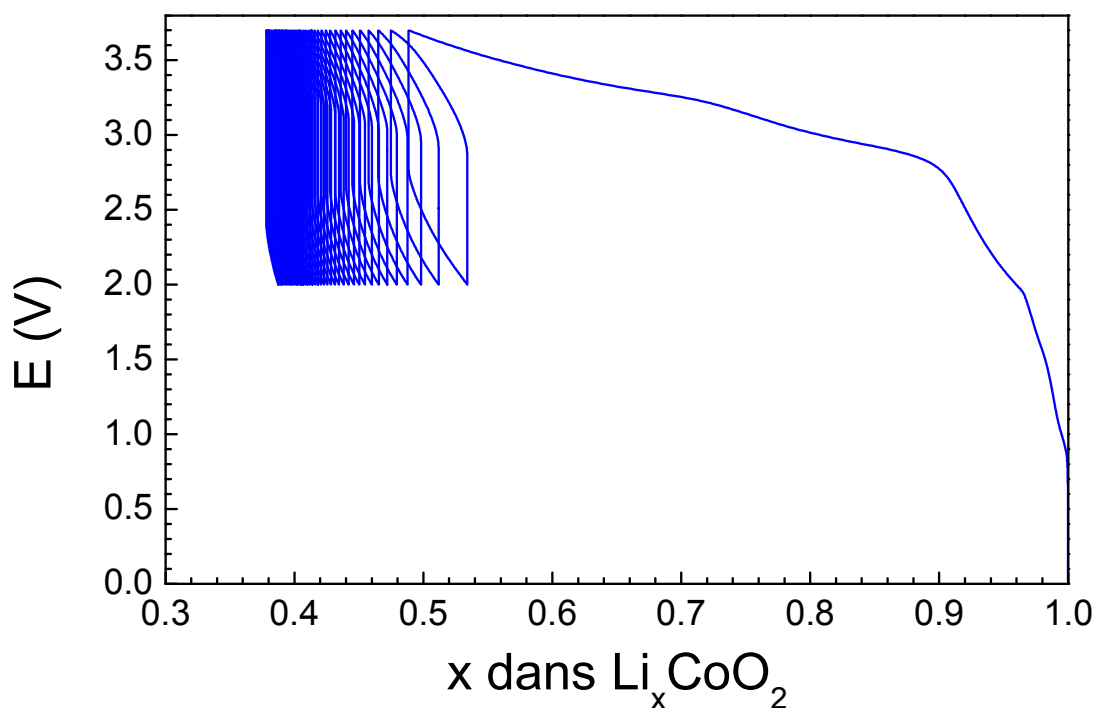


Figure IV.12 : Courbe de cyclage d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1
($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 20h)

Nous avons aussi voulu vérifier si, pour une cellule à l'état chargé, la réaction ayant lieu à la négative ne se propage pas au travers de l'électrolyte au cours du temps à plus long terme. Nous avons donc chargé une cellule tout-solide que nous avons ensuite placée en relaxation pour observer l'évolution de la tension de la cellule (**Figure IV.13**). Une lente relaxation du potentiel est observée avec deux vagues distinctes. Il est probable que ceci traduise une propagation de la réaction de la « négative » au sein de l'électrolyte (constitué du même matériau). Il nous paraît difficile de raisonner sur la valeur du potentiel elle-même car le début de la courbe de décharge de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 est très verticale (**Figure IV.8**). Quoi qu'il en soit, il apparaît que cette réaction n'atteint pas la positive auquel cas un court-circuit serait attendu.

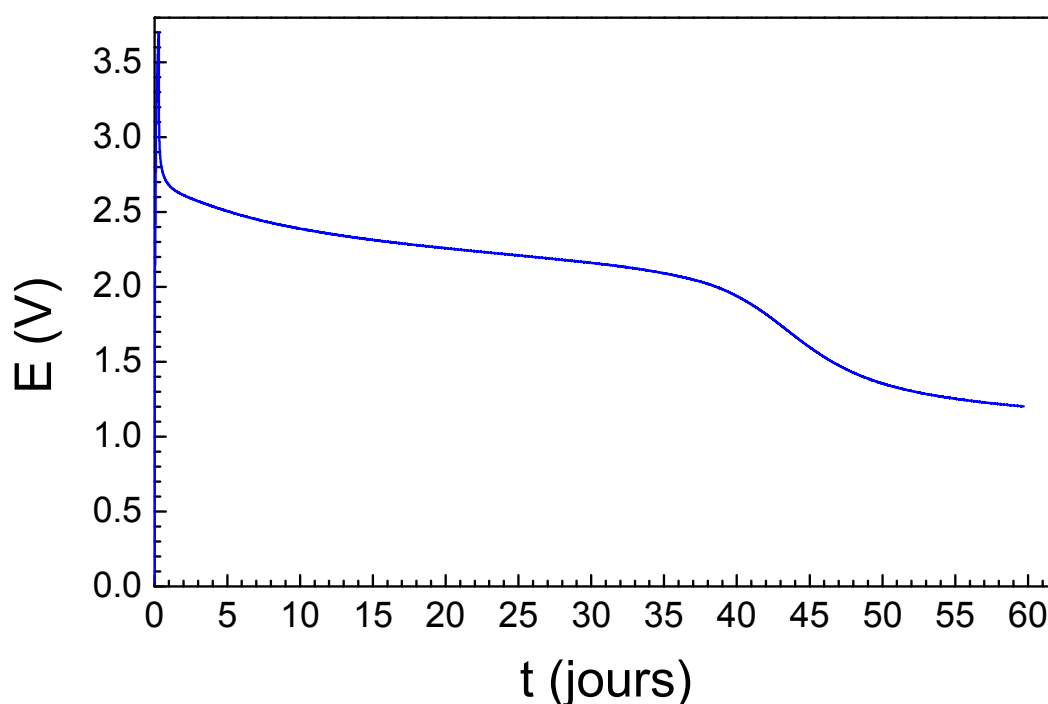


Figure IV.13 : Courbe de relaxation après une 1^{ère} charge d'une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1

Cette étude très préliminaire avec une formulation d'électrode composite non-optimisée pourrait suggérer la faisabilité de ce concept de batterie tout-solide où $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ joue le rôle d'électrolyte au contact de l'électrode positive, mais crée in-situ une électrode à conversion à la négative.

Alors que nous rédigeons un article pour présenter ces résultats, Han *et al.* ont publié un concept équivalent, utilisant $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ comme électrolyte, matériau de négative et également comme matériau de positive, confirmant au passage que ces matériaux de structure LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ selon Han *et al.* [154] et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ d'après notre étude) ne sont pas stables à bas potentiels [154]. La question de la progression de la réaction au sein de la partie électrolyte au cours d'une longue relaxation n'a pas été abordée par ces auteurs.

V- Etudes sur des autres lots $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 et NEI3

Comme nous l'avons expliqué en introduction de cette partie B, trois lots de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI ont été reçus, correspondant à la même référence du fabricant (donc pour les mêmes caractéristiques). Bien que les lots NEI2 et NEI3 se soient révélés différents de NEI1, nous avons tout de même souhaité effectuer quelques études sur ces derniers.

A/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2

1. Caractérisations de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2

DRX : Comme précédemment, le diffractogramme a été obtenu en utilisant un diffractomètre Panalytical Empirean fonctionnant avec les rayonnements $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$) en configuration capillaire (par transmission) le matériau se trouvant dans un capillaire de 0,2 mm de diamètre. L'affinement Le Bail du diffractogramme a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof [130].

RMN du ^{31}P : A l'instar des spectres de RMN 1D en I-, le spectre de RMN du ^{31}P a été enregistré à 121,5 MHz avec un spectromètre Bruker Avance III ayant un aimant de 7 T. Les rotors de 2,5 mm de diamètre remplis en boîte à gants sont soumis pendant les mesures RMN simple pulse à une rotation à l'angle magique de 30 kHz. Les pulses à 90° sont de 1 μs , et le délai entre chaque pulse est de 1000 s.

RMN 2D : Le spectre de RMN 2D a été réalisé au CEMHTI par Elodie Salager sur un spectromètre Bruker Avance avec un aimant de 9,4 T. Les rotors, préalablement remplis en boîte à gants, sont soumis à une rotation à l'angle magique de 10 kHz. Le spectre de RMN 2D de recouplage dipolaire homonucléaire P-P double quanta a été obtenu avec une séquence d'impulsions de type POST-C7.

La **Figure V.1** représente les diffractogrammes des lots NEI1 et NEI2 de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Le diffractogramme du lot NEI2 présente des pics beaucoup plus larges que ceux du lot NEI1, rendant difficile l'identification des phases présentes dans le matériau ou un éventuel affinement

du diffractogramme. Nous ne pouvons donc pas conclure à partir du diffractogramme sur la composition de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2. Il semble tout de même que la phase de structure LGPS est moins cristallisée dans NEI2.

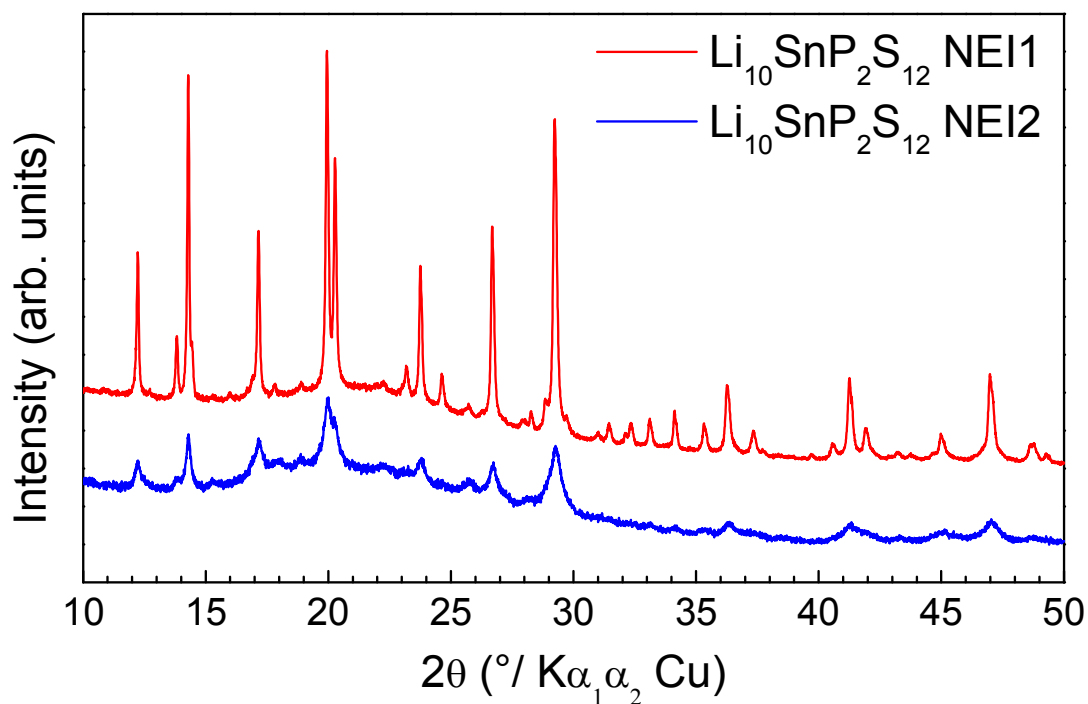


Figure V.1 : Diffractogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2

Nous avons alors caractérisé $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 par RMN du ^{31}P . La **Figure V.2** représente la superposition des spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2 mesurés dans les mêmes conditions. Un signal large supplémentaire est observé entre 78 ppm et 92 ppm dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2.

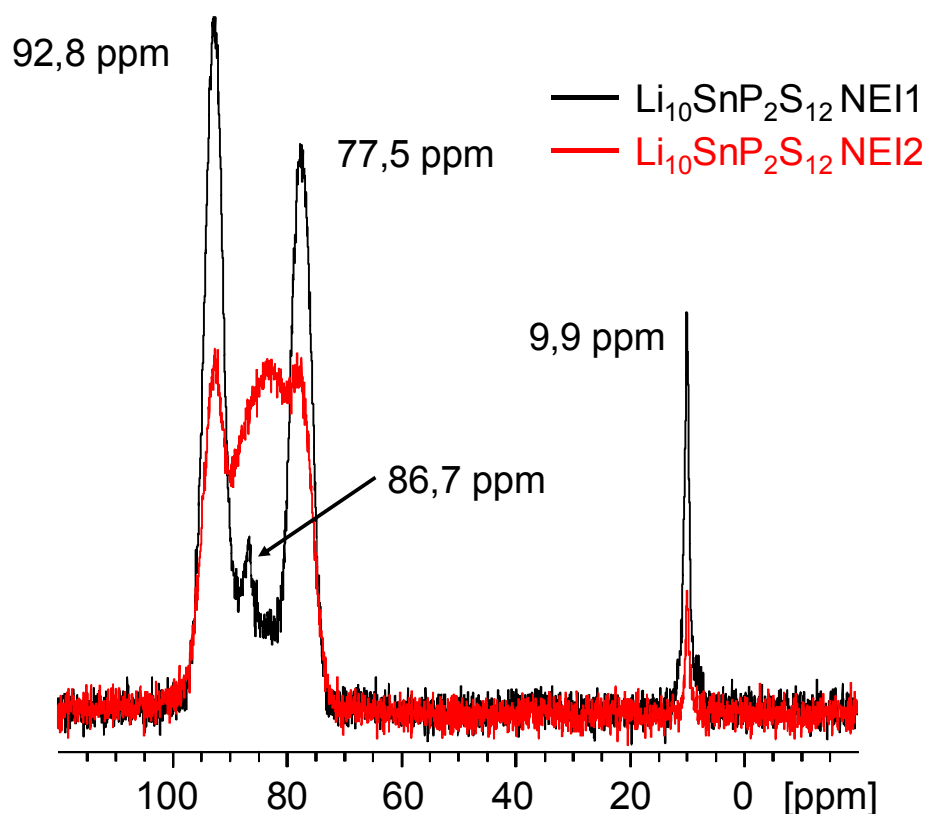


Figure V.2 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2

Afin de mieux comprendre ce signal supplémentaire, une expérience de RMN 2D a été effectuée par Elodie Salager du CEMHTI dans le cadre du RS2E. La **Figure V.3** représente la carte RMN 2D POST-C7, indiquant les corrélations P-P dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}\text{NEI2}$. Les signaux sur la diagonale représentent les corrélations entre des phosphore de même nature (autocorrélation). Les signaux en dehors de cette diagonale (« cross-peaks ») indiquent les corrélations entre des phosphore de nature différente et présentant des déplacements chimiques différents. Les seuls signaux donnant clairement lieu à des corrélations (i.e. « cross-peaks » en dehors des signaux d'autocorrélation sur la diagonale) sont ceux de la structure LGPS, à l'instar de ce qui a été mesuré pour NEI1. Le signal large ne corrèle pas avec ceux de la structure LGPS. Ainsi les phosphore à l'origine de ce signal large appartiennent à une autre phase dans le matériau.

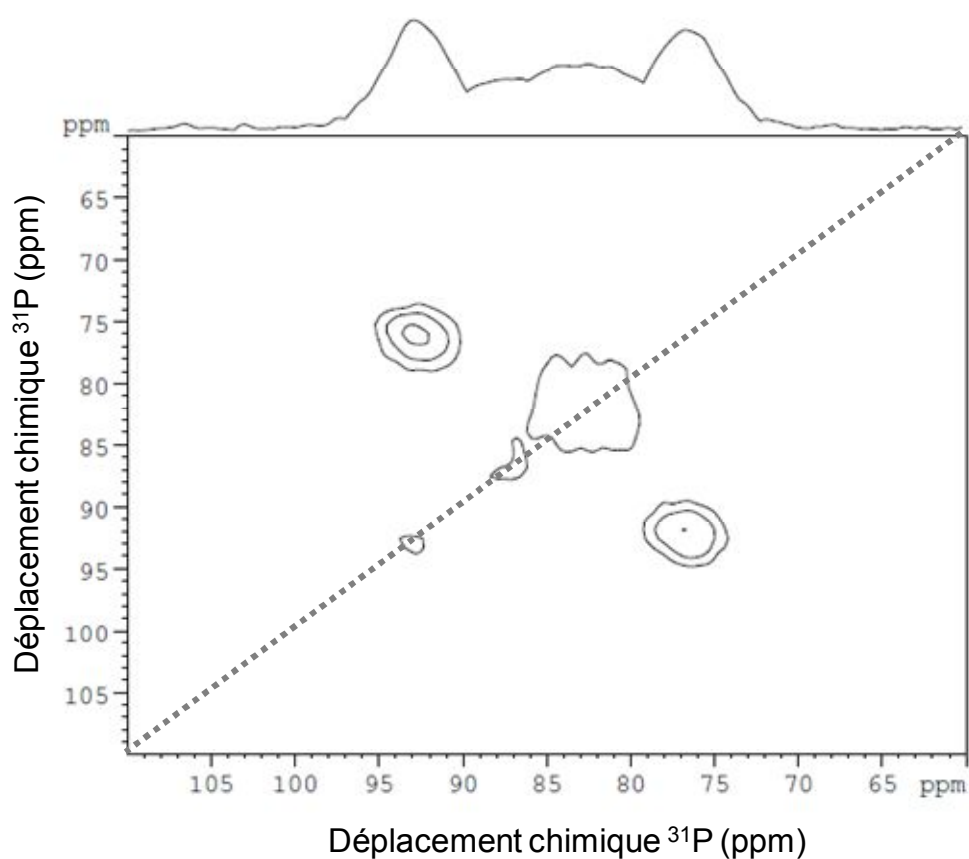


Figure V.3 : Carte RMN 2D/POST-C7 de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2

Finalement, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le signal à 10 ppm correspondant au phosphore de la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (voir I-B-1-a)), est moins intense dans NEI2 que dans NEI1. Ce constat suggère qu'il y a moins de phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ dans NEI2 que dans NEI1.
- Le signal large supplémentaire pour NEI2 (entre les signaux de la structure LGPS) . pourrait être une phase supplémentaire avec une distribution importante des signaux des phosphore la composant (une phase thio-LiSICON ?).

2. Influence d'un traitement thermique sur les propriétés structurales du matériau

Traitement thermique : $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 a été traité thermiquement comme suit : La poudre de NEI2 a été placée dans un creuset en carbone vitreux, lui-même placé dans un tube en silice sous atmosphère contrôlée (boîte à gants). Ce tube a été par la suite scellé sous vide et traité thermiquement à 650°C pendant 10 heures.

DRX : Le diffractogramme de la poudre après traitement thermique a été obtenu en utilisant les conditions développées dans le point A-1. précédent. L'affinement Le Bail du diffractogramme a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof [130].

RMN du ^{31}P : De même le spectre de RMN 1D du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 après traitement thermique a été mesuré dans les mêmes conditions qu'avant traitement thermique (voir point A-1).

La phase de structure LGPS étant moins bien cristallisée dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2, nous avons voulu vérifier qu'un traitement thermique permettrait de mieux cristalliser la phase dans ce matériau et retrouver ainsi les caractéristiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

Nous avons effectué un traitement thermique à 650°C sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2, la **Figure V.4** présente le diffractogramme du matériau ainsi obtenu. Contrairement à ce qui a été mesuré avant traitement thermique, la largeur des pics du diffractogramme permet d'effectuer cette fois-ci un affinement Le Bail. D'après cet affinement, trois phases composent le matériau après traitement thermique :

- Une phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS (groupe d'espace $P4_2/nmc$, $a = b = 8,7087(4)$ Å, $c = 12,7094(6)$ Å)
- Une phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (groupe d'espace $Pmn2_1$, $a = 7,7600(9)$ Å, $b = 6,5541(6)$ Å, $c = 6,1268(6)$ Å)
- Une phase Li_4SnS_4 (groupe d'espace $Pnma$, $a = 13,9057(5)$ Å, $b = 7,9569(3)$ Å, $c = 6,3581(2)$ Å)

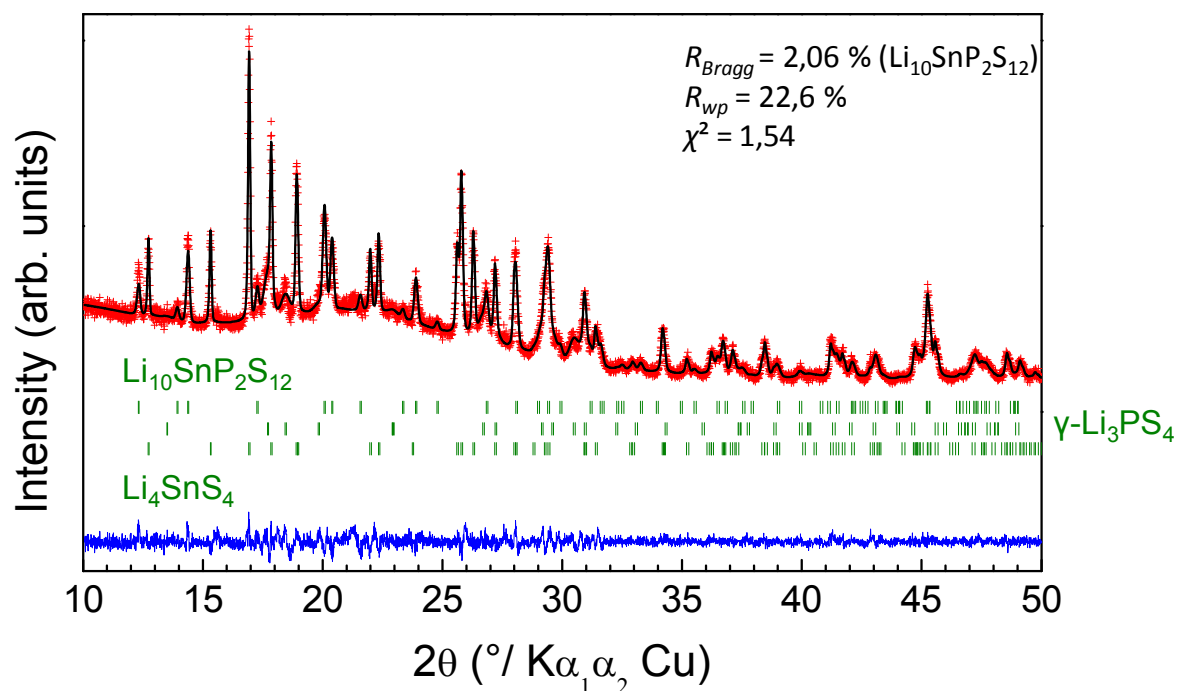


Figure V.4 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 après traitement thermique à 650°C et affinement Le Bail

Nous avons aussi comparé le spectre de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 avant et après traitement thermique. La **Figure V.5** représente la superposition des spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 avant et après traitement thermique et de NEI1, mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le signal dans la zone des PO_4 ne semble plus être celui des phosphore de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, ou même $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (voir I-B-1-a)).
- Le large signal situé entre ceux des phosphore de la structure LGPS disparaît après traitement thermique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2. Deux autres signaux fins apparaissent alors à 88,4 ppm et 86,6 ppm, correspondant aux phosphore des phases $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (phase observable aussi par DRX) et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ respectivement.

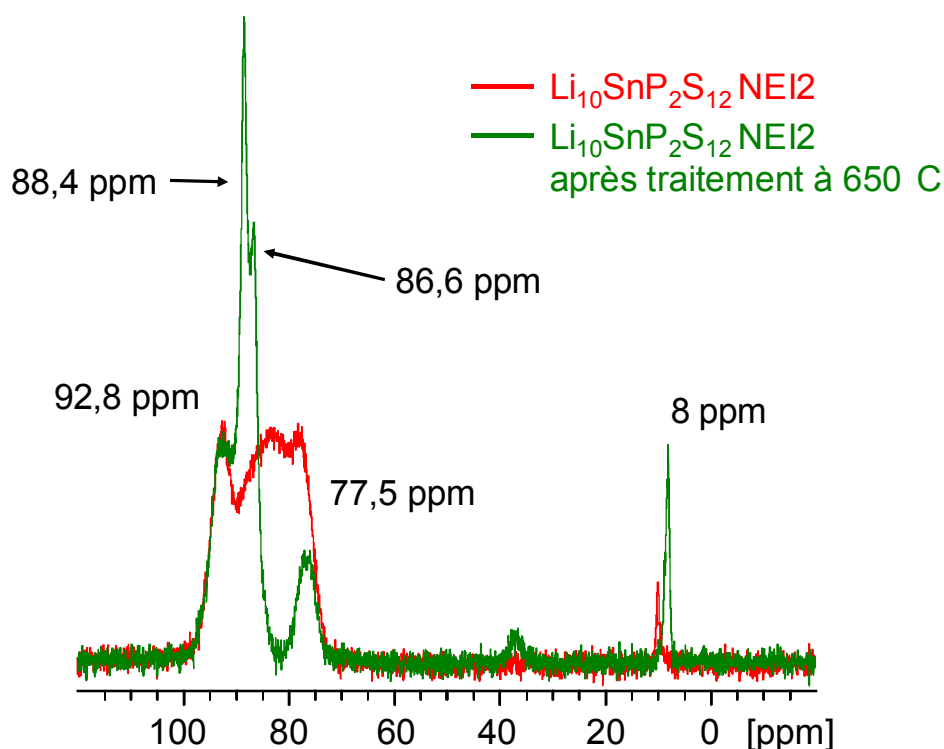


Figure V.5 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 avant et après traitement thermique à 650°C

Ainsi le traitement thermique à 650°C de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 n'a pas permis d'obtenir un matériau composé essentiellement de phase de structure LGPS.

D'autres traitements thermiques ont été tentés. Cependant, la quantité d'oxydes obtenue dans le matériau final suggère que de l'air s'est introduit pendant le traitement thermique, rendant le matériau inexploitable pour notre étude.

B/ Etude de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3

1. Caractérisations structurales de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3

DRX : Le diffractogramme a été mesuré par Philippe Négrier du LOMA en utilisant un diffractomètre INEL avec un détecteur CPS 120 et fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$) en configuration capillaire (par transmission), le matériau se trouvant dans un capillaire de 0,2 mm de diamètre.

L'affinement Rietveld du diffractogramme a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof [130].

RMN du ^{31}P : Le spectre de RMN 1D du ^{31}P a été mesuré dans les mêmes conditions que dans la section précédente.

La **Figure V.6** présente le diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3. A l'instar de ce que nous avons fait en I-, nous avons considéré la structure LGPS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ publié par Bron *et al.* pour effectuer l'affinement Rietveld de ce diffractogramme [115].

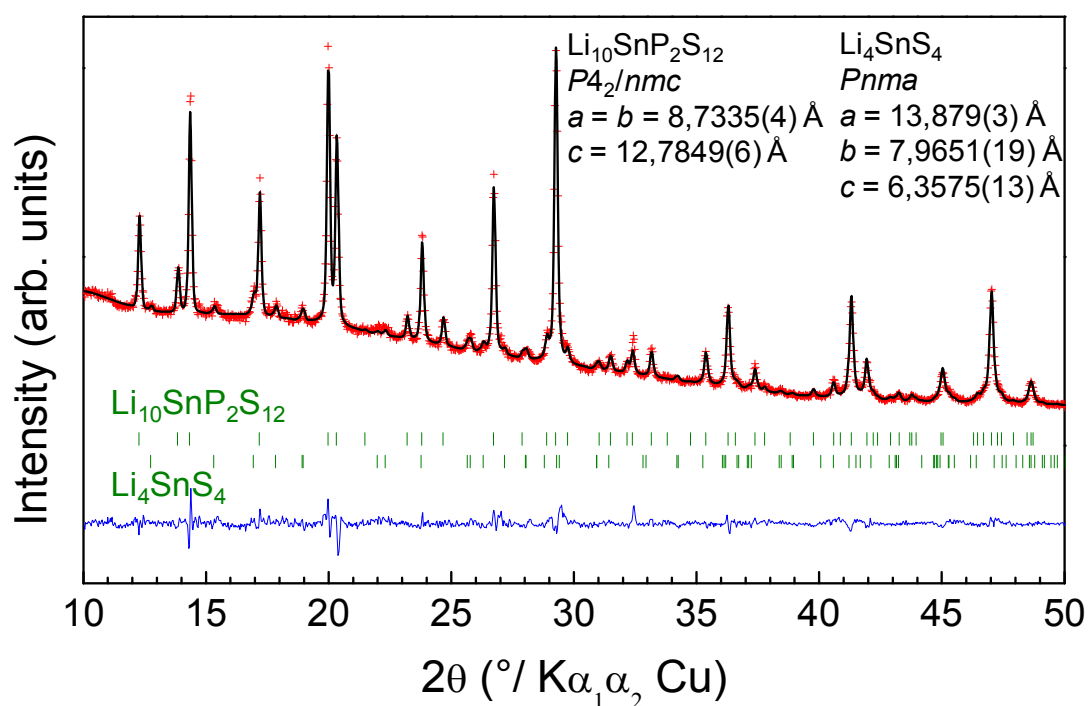


Figure V.6 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 et affinement Rietveld basé sur la structure de Bron *et al.* [115]

Le **Tableau V-1** regroupe les positions atomiques, les paramètres de maille après affinement Rietveld, ainsi que les critères de qualité de l'affinement. Un bon accord a été obtenu en considérant Li_4SnS_4 comme impureté (environ 7 % massique selon l'affinement). NEI3 est donc essentiellement composé de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS, tout comme NEI1 (voir I-). Les taux d'occupation α_{Sn1} et α_{P1} affinés de la phase de structure LGPS dans NEI3 (0,540(3) et 0,460(3)

respectivement) sont relativement proches de ceux de la même phase dans NEI1 (0,515(1) et 0,485(1) respectivement).

| Li₁₀SnP₂S₁₂ | | Rayonnement : Cu | | $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ | | |
|---|----------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| <i>P4₂/nmc</i> | | $R_{wp} = 14,8 \%$ | $R_{Bragg} = 4,91 \%$ | $\chi^2 = 4,41$ | | |
| $a = b = 8,7335(4) \text{ \AA}$ | | $c = 12,7849(6) \text{ \AA}$ | | $Z = 2$ | | $V = 975,16(7) \text{ \AA}^3$ |
| Atomes | Positions de Wyckoff | Taux d'occupation α_i | x/a | y/b | z/c | $B_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
| Li1 | 16 <i>h</i> | 0,5 | 0,514 | 0,490 | 0,9280 | 7,106 |
| Li2 | 16 <i>h</i> | 0,3 | 0,473 | 0,493 | 0,785 | 7,027 |
| Li3 | 4 <i>d</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,8063 | 6,08 |
| Li4 | 4 <i>c</i> | 0,8 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1,0042 | 6,711 |
| Sn1 | 4 <i>d</i> | 0,540(3) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 1,0632(3) | 1,64(15) |
| P1 | 4 <i>d</i> | $= 1 - \alpha_{Sn1}$ | $= x/a (\text{Sn1})$ | $= y/b (\text{Sn1})$ | $= z/c (\text{Sn1})$ | $= B_{eq} (\text{Sn1})$ |
| P2 | 2 <i>a</i> | 1 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1,1(4) |
| S1 | 8 <i>g</i> | 1 | 0,5697(5) | $\frac{1}{4}$ | 0,8413(5) | 1,9(2) |
| S2 | 8 <i>g</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | 0,4656(6) | 0,6563(5) | 2,6(2) |
| S3 | 8 <i>g</i> | 1 | $\frac{1}{4}$ | 0,4560(6) | 0,9593(5) | 2,9(2) |

Tableau V-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinements Rietveld pour le matériau Li₁₀SnP₂S₁₂ NEI3

La **Figure V.7** représente la superposition des spectres de RMN du ³¹P de Li₁₀SnP₂S₁₂ NEI1 et NEI3 mesurés dans les mêmes conditions. Les spectres de RMN des deux lots sont presque identiques. Seul un signal supplémentaire d'intensité relativement faible à 108-109 ppm est observable sur le spectre de RMN de NEI2. Ce signal pourrait correspondre à celui des phosphore d'une phase Li₄P₂S₆, caractérisé pour la première fois par Eckert *et al.* [110] bien qu'il ait été difficile de mettre en évidence la présence d'un couplage J [110,155]. Ainsi ce qui diffère principalement entre NEI1 et NEI3 est la nature de l'impureté (Li₂SnS₃ pour NEI1 et Li₄SnS₄ pour NEI3).

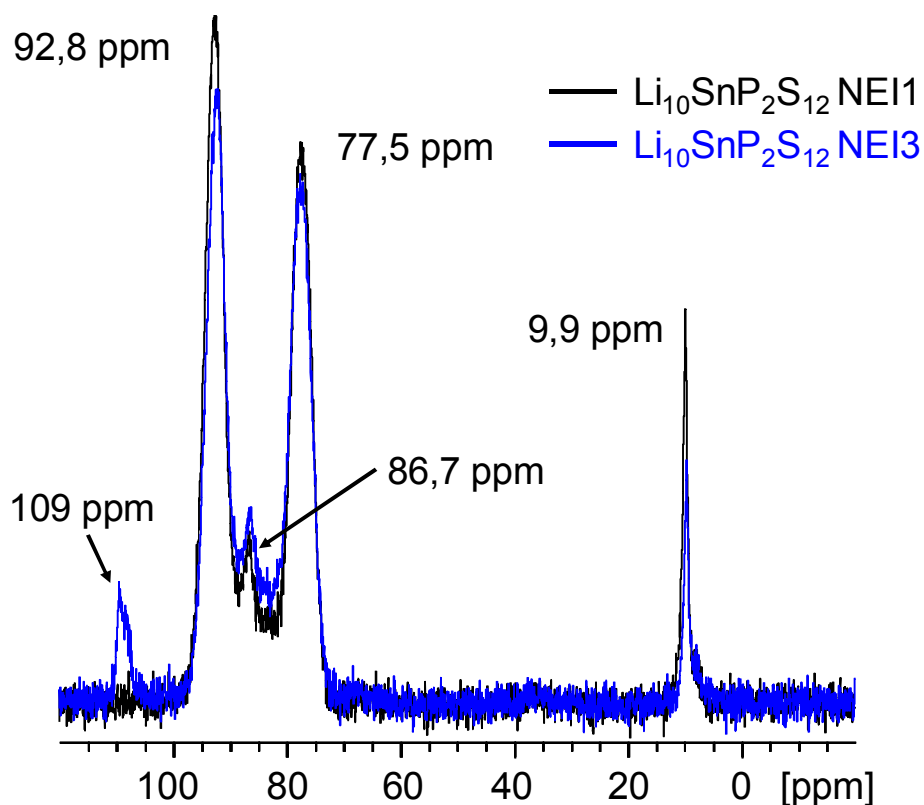


Figure V.7 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2

Si comme pour NEI1, on pratique une désomation du signal en deux composantes symétriques correspondant aux deux sites de phosphore (**Figure V.8**), on se heurte à la même difficulté de non prise en compte de certaines composantes et on aboutit là encore à des taux d'occupation ($\alpha_{\text{Sn1}} = 0,41$ et $\alpha_{\text{P1}} = 0,59$) très différents de ceux obtenus par affinement Rietveld avec, qui plus est, un écart similaire dans les deux cas.

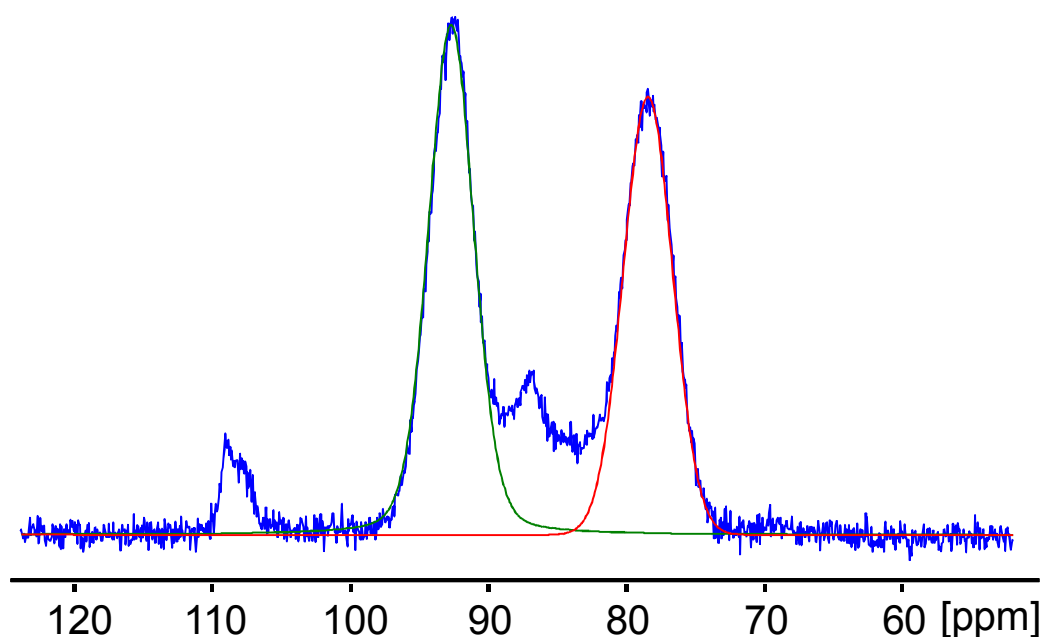


Figure V.8 : Désomation des signaux des phosphore de la structure LGPS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3

2. Influence de l'impureté sur les propriétés (électro)chimiques du matériau

Voltammétrie: La fenêtre de stabilité électrochimique a été évaluée par voltammétrie cyclique à 3 électrodes de manière identique à ce qui a été présenté en III-B.

Chronopotentiométrie: La poudre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 est pressée à froid (\varnothing 10mm, 5 tons/370 MPa) et des électrodes de lithium métal sont placées sur chaque face (**Figure V.9**). La cellule est alors placée dans un bocal étanche avec des passages électriques sous atmosphère d'argon.

En utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic), une densité de courant de $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ est appliquée pendant 2 heures, puis la densité de courant est inversée pendant 2 heures (les deux premiers cycles durent 1 heure). Ce protocole est alors répété plusieurs fois et la tension de la cellule est mesurée pendant le cyclage.

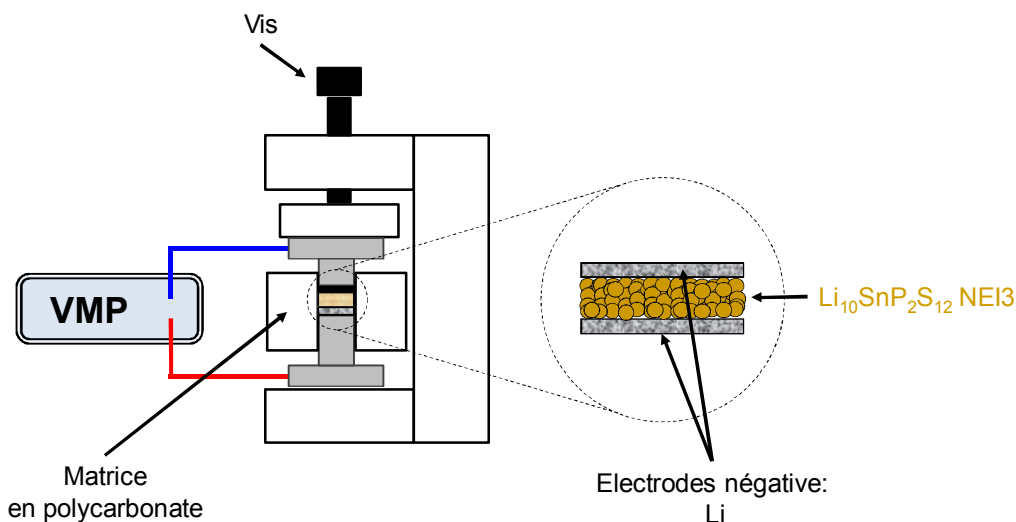


Figure V.9 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3/ Li

Comme nous l'avons vu précédemment, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 est relativement proche de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 d'un point de vue structural. La différence entre les deux matériaux est l'impureté qui les compose : NEI1 a pour impureté Li_2SnS_3 et NEI3 Li_4SnS_4 . Nous avons donc voulu voir si la nature de l'impureté avait un impact sur les propriétés (électro)chimiques du matériau.

Nous avons donc évalué la fenêtre de stabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 de la même manière que pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. La **Figure V.10** montre les superpositions des voltammogrammes cycliques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI3.

Lorsque l'on commence par un balayage vers les hauts potentiels (**Figure V.10.a**), la densité de courant augmente de façon plus significative dans le cas de NEI3 que dans le cas de NEI1, avec une limitation de la densité de courant à haut potentiel plus forte dans le cas de NEI1. Ainsi $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 est plus instable à haut potentiel que $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1. Durant le balayage retour une très faible densité de courant est mesurée pour les deux lots, et aucun pic de réduction correspondant à ce qui a été oxydé précédemment n'est observé. Si l'on considère le critère de stabilité défini précédemment ($10 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$), $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 est seulement stable jusqu'à 2,8 V vs. Li^+/Li , ce qui est proche de la limite de stabilité à hauts potentiels de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (2,5.V vs. Li^+/Li). La partie cathodique (par rapport au potentiel d'équilibre de départ) du balayage sera décrite plus bas.

Lorsque l'on commence par un balayage vers les bas potentiels (**Figure V.10.b**), la densité de courant augmente de façon beaucoup plus forte dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 par rapport à NEI1, suggérant que NEI3 est plus instable à bas potentiels que NEI1. Pendant le balayage

retour, la vive réaction de (ré)oxydation observée dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 n'est pas présente, la réaction de (ré)oxydation étant plus lente dans le cas de NEI3. Cette dernière réaction est plus faible que la réaction de réduction correspondante qui la précède, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de NEI1. Le critère de stabilité est alors atteint à l'électrode de travail pour un potentiel de 2,1 V vs. Li^+/Li pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 (1,5 V vs. Li^+/Li pour NEI1), avec une réactivité clairement plus grande par rapport à la région anodique. Lorsque le potentiel atteint la région anodique, un phénomène d'oxydation est mesuré, similaire à ce qui a été observé sur la **Figure V.10.a** avec un balayage initial anodique. Par ailleurs, lorsque l'on balaie vers des potentiels cathodiques après un premier balayage anodique (**Figure V.10.a**), une réaction de réduction apparaît dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3, presque identique à ce qui a été mesuré pour NEI1 dans les mêmes conditions. De plus cette réaction de réduction est similaire à ce qui a été mesuré avec un balayage initial cathodique, contrairement au cas de NEI1.

Au final, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 semble plus instable que $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 à haut potentiels et à bas potentiels. Ceci se traduit d'un point de vue purement numérique, par une fenêtre de stabilité électrochimique pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 de 0,7 V (entre 2,1 V et 2,8 V vs. Li^+/Li) alors que cette dernière est de 1 V pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (entre 1,5 V et 2,5 V vs. Li^+/Li). N'ayant pas réussi à préparer Li_4SnS_4 pur, nous n'avons pas pu étudier la contribution de cette dernière dans l'instabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3. Cependant, puisque Li_2SnS_3 ne contribue pas à l'instabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (voir III-B), nous pouvons conjecturer que l'impureté Li_4SnS_4 augmenterait l'instabilité électrochimique du matériau.

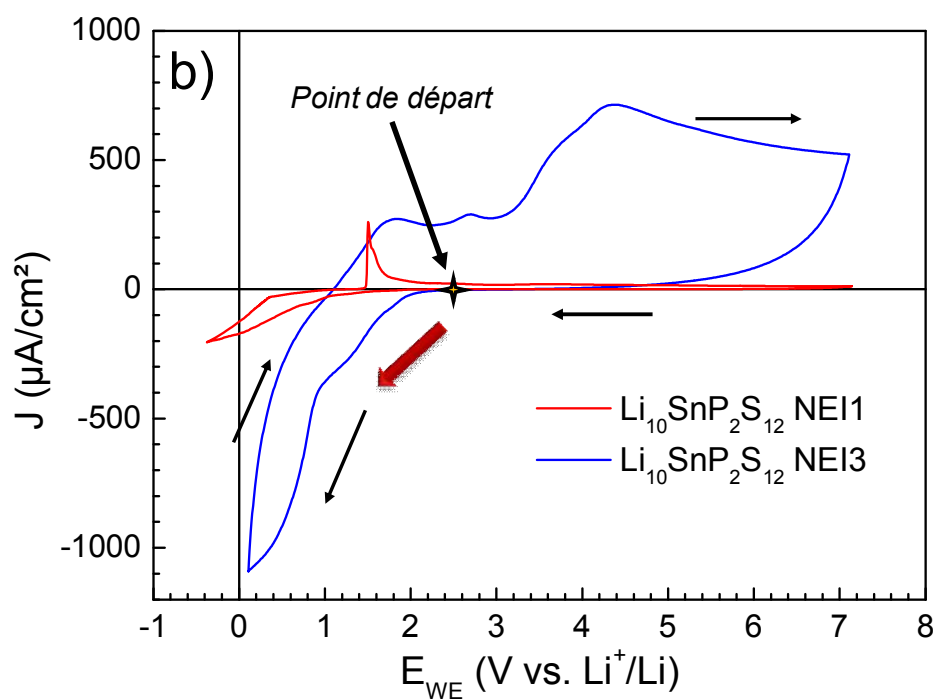
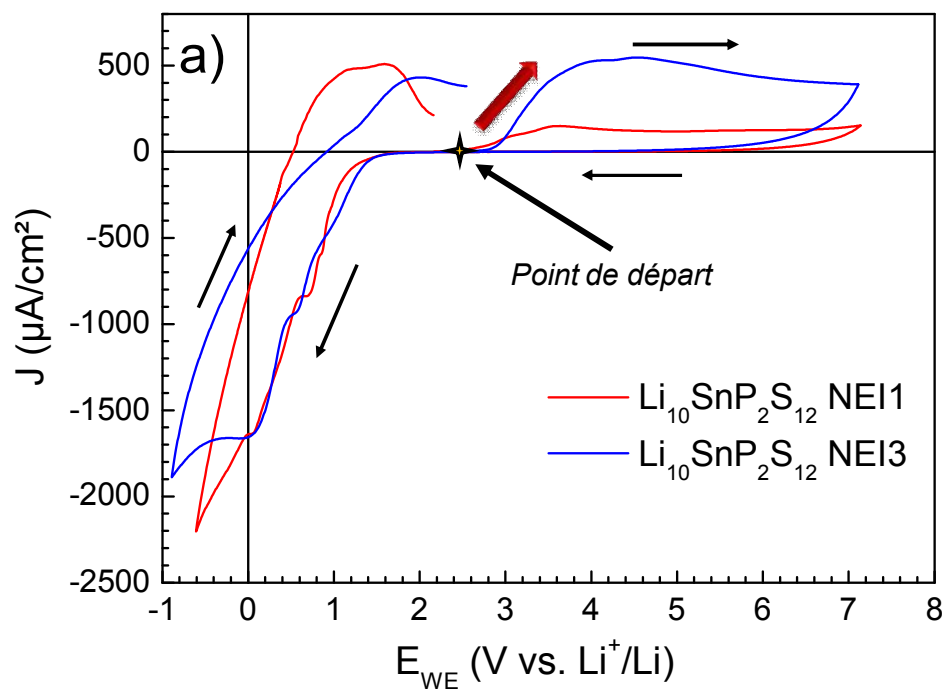


Figure V.10 : Cyclovoltammogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI3 commençant
a) par un balayage anodique et b) par un balayage cathodique. Vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Nous avons aussi évalué la stabilité vis-à-vis du lithium métal de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3. Pour cela nous avons effectué une expérience de chronopotentiométrie. Cette expérience n'a pas pu être menée sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (épuisé), mais il s'agit tout de même d'une autre façon d'évaluer la réactivité vis-à-vis du lithium métal. La **Figure V.11** représente les résultats de cette mesure. Lors de la première étape ($j=100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la tension de la cellule est d'environ 10 mV, ce qui correspond à une conductivité de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ. Cette conductivité correspondrait à la conductivité ionique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (voir II-B), montrant que la résistance de l'électrolyte contribue majoritairement à la résistance de la cellule pendant cette première étape. Au fur et à mesure des cycles, la tension de la cellule augmente jusqu'à atteindre la valeur de 350 mV environ au 16^{ème} cycle, correspondant à une conductivité de $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ. Il y a donc une contribution supplémentaire à celle de l'électrolyte dans la résistance de la cellule, provenant d'un produit de réaction entre $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 et les électrodes en lithium métal. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 n'est donc pas stable vis-à-vis du lithium métal, à l'instar de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.

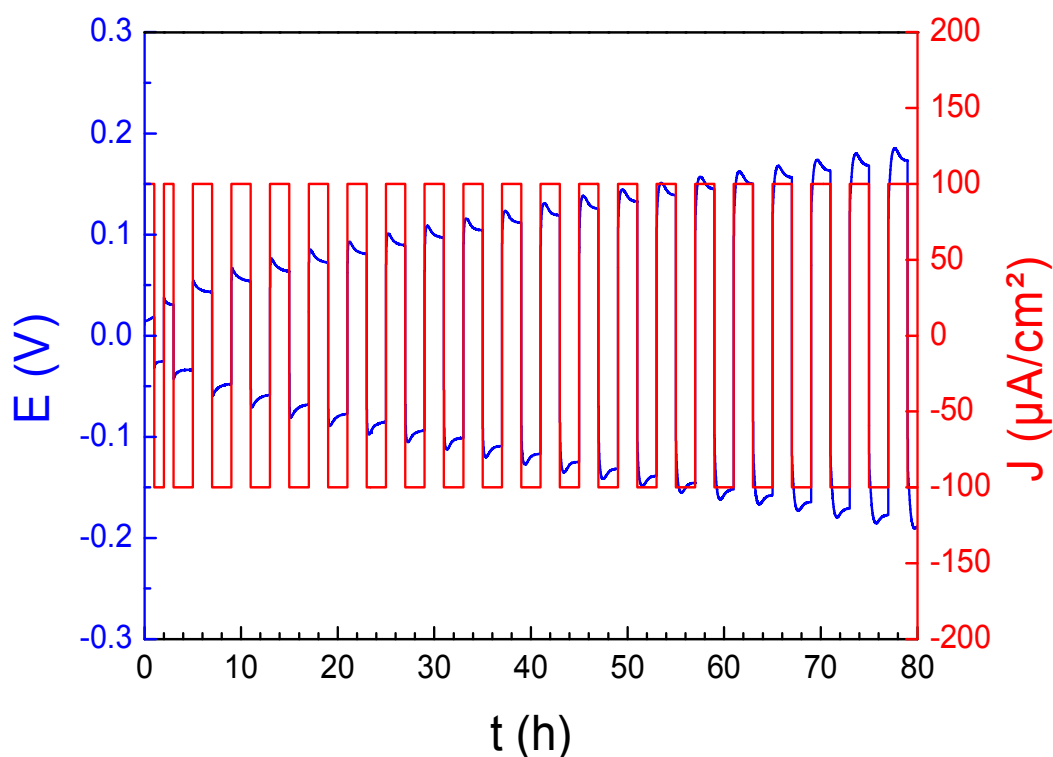


Figure V.11 : Courbe de chronopotentiométrie de la cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3/Li

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié trois échantillons issus de lots différents de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ commercialisés par NEI Corp. et avons pu mettre en évidence plusieurs éléments importants concernant les propriétés et soulever certaines interrogations.

Etude structurale

Les affinements Rietveld des diffractogrammes des échantillons bien cristallisés NEI1 et NEI3 montrent clairement que ces derniers sont majoritairement composés d'une phase $\text{Li}_{10+\delta}\text{Sn}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ de structure LGPS, sans ambiguïté possible avec la forme thio-LiSICON de même composition proposée pour les systèmes au germanium et au silicium avant la publication par Kamaya *et al.* de la structure LGPS [5]. Nous verrons par la suite qu'une incertitude subsiste quant à la réelle nature de ces thio-LiSICON au Ge et Si pour une certaine gamme de composition. Les affinements Rietveld mettent également en évidence la présence d'impuretés : Li_2SnS_3 dans le cas de NEI1 et Li_4SnS_4 dans le cas de NEI3.

D'autres impuretés, non détectées par DRX, ont pu être mises en évidence par RMN du ^{31}P dans les deux matériaux : un oxyde ayant un signal proche de celui de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et une phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Ces deux phases métastables présentent un arrangement des tétraèdres PX_4 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$) analogue à celui de la structure LGPS. Des mesures de RMN bidimensionnelles réalisées par Elodie Salager (CEMHTI) ont confirmé que ces signaux appartiennent à des phosphore d'autres phases, et donc à des impuretés.

La désomation simple des signaux attribués aux phosphore de la structure LGPS conduit à un taux d'occupation α_{Sn1} et α_{P1} du site mixte (4d) différent de celui déterminé par affinement Rietveld des diffractogrammes des deux échantillons, mettant en cause cette attribution simple des signaux. En effet le signal correspondant à $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ne suffit pas à expliquer toutes les contributions supplémentaires situées entre les deux pics attribués aux phosphore de la structure LGPS. Ceci soulève la question de savoir si ces contributions correspondent à des phosphore de cette structure, ou alors à du désordre dans $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (phase amorphe apparentée à un thio-LiSICON à l'étain).

L'échantillon NEI2, censé être identique au deux autres évoqués ci-dessus selon le fabricant, présente, d'après la DRX, une cristallinité beaucoup moins bonne, ne nous permettant pas une

attribution catégorique des pics du diffractogramme. Le spectre de RMN du ^{31}P de ce matériau présente, en plus des signaux attribués aux phosphore de la structure LGPS, un signal très large et intense traduisant une forte distribution des environnements du phosphore dans une autre phase. Ce signal pourrait être lié à une phase amorphe en accord avec l'analyse par DRX.

Après traitement thermique, ce signal de RMN du ^{31}P large est remplacé par celui de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (le polymorphe de Li_3PS_4 stable à température ambiante), avec des traces de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (métastable). Le diffractogramme du matériau après recuit fait apparaître, en plus de $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$, une phase Li_4SnS_4 . Ces observations vont dans le sens qu'il n'existerait pas de phase cristallisée $\text{Li}_{4-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ de type thio-LiSICON, mais peut être des composés amorphes de ce type.

On peut le voir, la RMN du ^{31}P a été très importante pour la caractérisation et la mise en évidence d'impuretés dans ces trois échantillons de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Elle a nécessité entre autre des expériences de corrélation dipolaire (RMN bidimensionnelle), auxquelles nous avons eu accès grâce à Elodie Salager et la plateforme RMN du RS2E. Ces expériences sont essentielles pour séparer les signaux des impuretés de ceux de la phase de structure LGPS, bien que la limite de résolution (rapport signal sur bruit) soit atteinte pour des signaux distribués de faible intensité présents dans les spectres (NEI1 et NEI2).

L'étude par RMN a également suscité de notre part la volonté de comprendre les déplacements chimiques de RMN du ^{31}P dans la structure LGPS. Dans ce cadre, l'équipe d'Orléans a alors élaboré des modèles structuraux représentatifs des différentes configurations issues de la distribution Sn/P dans les sites mixtes ($4d$). A partir de ces derniers, elle a pu calculer les déplacements chimiques attendus au moyen de calculs par DFT.

Ces résultats nous ont permis de rechercher une corrélation entre la valeur de ces déplacements chimiques calculés et des paramètres structuraux. Ainsi, la différence nette entre les déplacements chimiques des deux types cristallographiques de phosphore résulte de la position relative (distance) des ions Li^+ autour des tétraèdres PS_4 , et non pas des distances PS ou des distorsions de ces tétraèdres. L'effet de la liaison S-Li antagoniste de la liaison P-S est probablement l'origine des écrantages différents entre les deux types de phosphore de la structure LGPS conduisant à des déplacements chimiques de RMN du ^{31}P différents. Les calculs suggèrent aussi un effet non négligeable de la distribution Sn/P dans les sites mixtes $4d$ voisin sur le déplacement chimique du phosphore en site $2a/2b$. Ceci renforce l'idée que certaines composantes du spectre de RMN situées entre les pics attribués aux deux types de phosphore de la structure LGPS appartiennent à cette même phase.

Elodie Salager a également effectué des mesures de RMN du ^{119}Sn au CEHMTI. Ces dernières ont permis de confirmer la présence de Li_2SnS_3 dans le matériau sans pouvoir le quantifier. De façon surprenante, deux composantes principales ont été détectées pour le signal de l'étain de la phase de structure LGPS, chose assez inattendue compte tenu qu'il n'y a qu'un seul site pour l'étain dans cette structure (4d). Des expériences de corrélations dipolaires avec le phosphore ont confirmé la proximité des deux noyaux dans la structure, et ont permis de montrer que les étain sont plus proches de l'un des deux types de phosphore, en accord avec la structure cristalline. Là aussi des calculs ont été menés par Elodie Salager sur les structures modèles, mais ne nous ont pas permis de comprendre la nature des deux composantes du signal de RMN du ^{119}Sn .

Une autre caractérisation spectroscopique a pu être mise en œuvre sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 grâce à une collaboration avec Jean-Claude Jumas et la plateforme de spectroscopie Mössbauer du RS2E à L'ICG de Montpellier. Bien que le signal de Mössbauer puisse être analysé avec une seule composante, nous avons voulu l'exploiter en tenant compte de la présence de Li_2SnS_3 . L'équipe de l'ICG a alors mesuré le spectre Mössbauer de ce matériau que nous avons préparé. Le signal est en accord avec un ion Sn^{4+} en coordination octaédrique, sur la base de mesures antérieures réalisées à l'ICG sur d'autres thiostannates, ainsi qu'avec les mesures simultanées publiées par Brant *et al.* [133]. La connaissance de ce signal a donc permis la désomation du spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 en deux composantes : l'une provenant de l'impureté Li_2SnS_3 et l'autre attribuée alors à la phase de structure LGPS. Sur la base du signal Mössbauer de Li_4SnS_4 (préparé entre temps par l'équipe de Montpellier), il a été confirmé que le signal de l'étain de la phase de structure LGPS correspond bien à un ion Sn^{4+} en coordinence tétraédrique. Nous avons alors proposé un raisonnement basé sur la covalence des liaisons Sn-S pour expliquer la différence de déplacement isomérique entre les étain de Li_4SnS_4 et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS. Des calculs par DFT permettraient sans doute de mieux comprendre l'origine des différentes densités électroniques au noyau de l'étain dans ces phases, et donc d'expliquer les différents déplacements isomériques. Des calculs de gradients de champ électrique permettraient aussi de modéliser les éclatements quadripolaires observés sur ces différents signaux.

Par ailleurs, la présence d'impuretés dans les matériaux étudiés (NEI1, NEI2 et NEI3), nous a amenés à nous y intéresser pour mieux les comprendre.

D'une part nous avons voulu comprendre le signal de RMN du ^{31}P de Li_3PO_4 . Nous avons pour la première fois mis en évidence que $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (fourni par Yue Deng du LRCS) présente une seule

composante dans le signal de RMN du ^{31}P , correspondant à un ordre parfait dans l'orientation des tétraèdres PO_4 . Le signal de RMN du ^{31}P de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est quant à lui constitué de plusieurs composantes, suggérant la présence de défauts dans l'ordre idéal de l'orientation des tétraèdres PO_4 .

D'autre part notre démarche a impliqué la préparation de Li_2SnS_3 (présent en impureté dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1), qui se révèle être complexe structuralement, à l'image de Li_2MnO_3 de structure très proche. La notion de faute d'empilement n'a pas été clairement traitée dans la littérature, conduisant à un certain flou sur les conclusions. Considérant qu'il s'agit d'une étude en soit, nous avons choisi de nous limiter à faire un point sur la structure du matériau. Les simulations de fautes d'empilements, voire leur affinement, mériterait d'être étudiés, puisque le matériau présente des propriétés électrochimiques intéressantes (nous y reviendrons par la suite).

Conduction ionique

A mi-chemin entre l'étude structurale et la conduction ionique, la RMN du ^7Li en mode statique nous a permis de mettre en évidence la présence de deux signaux différents correspondant à deux types d'ions Li^+ . En se basant sur la quantité relative de signaux, la structure LGPS, ainsi que les modèles de conduction publiés sur cette phase [114,122], nous suggérons l'attribution des signaux suivante : les lithium mobiles entre les différents sites partiellement occupés produisent un signal quadrupolaire correspondant à un gradient de champ électrique à symétrie axiale et les lithium du site octaédrique plein produisent un signal sans interaction quadrupolaire, en raison d'un mouvement encore non identifié. La RMN en rotation à l'angle magique distingue elle aussi deux types de lithium, mais l'analyse des signaux est beaucoup plus complexe.

Par ailleurs, Elodie Salager au CEMHTI a entrepris une étude par relaxométrie et de détermination des coefficients diffusion des lithium dans la phase de structure LGPS par RMN en gradients de champs pulsés qui est donc en cours.

Enfin, l'étude par spectroscopie d'impédance sur une pastille de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 compactée a permis de mettre en évidence qu'un traitement thermique permettait de réduire l'effet des joints de grains, même si aucun changement clair dans la compacité de la pastille n'est observé. Malheureusement la séparation de la contribution du bulk et de celle des joints de grains n'a pu être observée par cette technique, puisqu'il est très difficile en pratique d'atteindre les

fréquences permettant de distinguer ces deux dernières. Quoi qu'il en soit, les mesures d'impédance en température ont montré lors du chauffage que la conductivité ionique globale suivait une loi d'Arrhénius avec des valeurs de conductivité et d'énergie d'activation en accord avec les valeurs publiées simultanément [115]. Les mesures pendant le refroidissement suivant le chauffage nous ont apporté des informations concernant plutôt les propriétés électrochimiques du matériau.

Propriétés électrochimiques

Comme nous l'avions indiqué dans la partie A, nous étions perplexes sur les conclusions de la littérature concernant la stabilité vis-à-vis du lithium de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ et également de la phase à l'étain publiées au cours de notre travail.

Les mesures d'impédance sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 nous ont tout d'abord confortés dans cette opinion. En effet, l'action de la faible tension appliquée lors des mesures jusqu'à 100°C (surtout à faibles fréquences) suffit à provoquer la dégradation des interfaces d'une pastille munie d'électrodes d'or, pourtant préalablement traitée à 500°C. De fait, il n'existe à notre connaissance aucune publication présentant des mesures d'impédance lors du refroidissement après chauffage vers 100°C pour cette famille de matériaux.

Un suivi en fonction du temps de diagrammes d'impédance d'une pastille de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 munies d'électrodes de lithium met en évidence l'apparition d'un phénomène d'interface correspondant croissant avec rapidement. Cette mesure confirme la réactivité du matériau avec le lithium métal.

La mesure la plus claire de l'instabilité électrochimique est cependant la voltammétrie cyclique à trois électrodes, en prenant soin d'utiliser une électrode de référence autre que le lithium métal. Ces mesures sur $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI3 mettent clairement en évidence une forte réaction de réduction à des potentiels encore relativement hauts (par rapport 0 V vs. Li^+/Li), avec une réversibilité partielle. Nous avons pu montrer, dans le cas de NEI1, que cette réaction n'était pas due à l'impureté Li_2SnS_3 .

Considérant cette réactivité à bas potentiel, nous avons essayé de réaliser des cellules utilisant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau de négative, LiCoO_2 comme matériau de positive et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme électrolyte, aucune réaction n'ayant été décelée en ces deux derniers. Cependant nous avons fait face à de gros problèmes de reproductibilité avec une polarisation croissante. Un

meilleur contrôle de l'assemblage des cellules tout-solide permettrait sans doute de résoudre une partie de ces problèmes, mais nous n'avons pas pu y consacrer beaucoup de temps.

De façon plus intéressante, nous avons essayé d'utiliser $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 comme matériau d'électrode négative. Nous avons d'abord testé le matériau en électrolyte liquide à base de glymes. Une capacité de 725 mA.h.g^{-1} est observée en décharge jusqu'à $0,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, correspondant à 16 lithium par mole de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, sans doute via des réactions de conversion et d'alliage. La réversibilité est malheureusement très mauvaise, la formulation de l'électrode jouant un rôle clé pour la réversibilité des réactions de conversion et d'alliage. Un travail de caractérisation de ces réactions est souhaitable, d'autant que la configuration en électrolyte liquide permet la réalisation d'expériences *in situ*.

Une réflexion identique peut être faite pour Li_2SnS_3 , que nous avons étudié dans les mêmes conditions. Ce matériau fournit une capacité de presque 900 mA.h.g^{-1} (soit 8 lithium par mole de Li_2SnS_3) en fin de première charge jusqu'à $0,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, avec les mêmes problèmes de réversibilité. Ce matériau avait pourtant été présenté comme un électrolyte solide par Brant *et al.*, sans que la question de la stabilité électrochimique soit même évoqué [133].

Nous avons aussi étudié les activités électrochimiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 en configuration tout-solide, en utilisant un électrolyte solide auxiliaire de type argyrodite ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ fourni par Sylvain Boulineau du LRCS) considéré comme stable vis-à-vis du lithium métal. De façon similaire, la première décharge implique un grand nombre de lithium par mole de matériau avec les mêmes problèmes de réversibilité.

A partir de là, nous avons eu l'idée d'utiliser $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 en cellule tout-solide, à la fois comme électrolyte solide et matériau d'électrode négative, LiCoO_2 étant le matériau d'électrode positive. Ce concept peut être sujet à caution, considérant la probabilité que la réaction se produisant à la négative se propage à travers l'électrolyte et puisse engendrer le court-circuit de la cellule. A contrario, il est aussi probable que la potentiel à la positive empêche la réaction à la négative de l'atteindre.

De telles cellules ont permis de désintercaler 0,5 lithium par mole de LiCoO_2 , correspondant à 1,3 lithium par mole de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à la négative (en excluant bien sûr la partie constituant l'électrolyte). Un problème de réversibilité est encore observé, ce qui n'est malheureusement pas surprenant au vu des observations précédentes. Il est cependant intéressant de remarquer qu'aucun court-circuit n'a été observé durant le cyclage. Nous avons tout de même laissé une cellule de ce type en circuit ouvert après une première charge. Aucun court-circuit n'a été observé après 60 jours, bien que le potentiel relaxe à des valeurs basses suggérant une

propagation de la réaction de négative à travers l'électrolyte. Il apparaît donc qu'un tel concept mérite des études complémentaires qui permettraient de comprendre comme se comporte l'électrolyte, et éventuellement mettre au point des cellules tout-solide l'utilisant.

De fait, pendant la rédaction de notre publication sur le sujet, Han *et al.* ont publié un concept similaire sur des matériaux de structure LGPS, renforçant au passage nos conclusions sur l'instabilité de ces matériaux [154].

Partie C :

Etude préliminaire de la phase $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$

I- Préparation de matériau de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 180

A/ Préparation à partir de précurseurs A.....180

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P 180

2. Caractérisation par DRX..... 182

3. Vers une remise en cause de la structure thio-LiSICON Ge type II ?..... 183

B/ Préparation à partir de précurseurs B.....186

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P et du ^{29}Si 186

2. Caractérisation par DRX..... 189

II- Préparation de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ de structure LGPS 197

A/ Caractérisations structurales197

1. Caractérisation par DRX..... 197

2. Caractérisation par RMN du ^{31}P 199

B/ Stabilité par rapport au lithium métal201

Introduction

Dans le système Li-Si-P-S, et plus particulièrement pour la composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, plusieurs phases sont recensées dans la littérature :

- la phase de structure thio-LiSICON présentant une sur-structure monoclinique $2a \times 3b \times 2c$, publiée par Murayama *et al.* en 2002 [100] (nommée dans la suite de cette partie « thio-LiSICON Si »)
- la phase structure thio-LiSICON présentant une sur-structure monoclinique $a \times 3b \times 3c$ [105], identique à celle identifiée par Kanno *et al.* pour les composés $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0,65 \leq x \leq 0,75$) et désignée par le terme thio-LiSICON Ge type II [6].
- la phase de structure LGPS, obtenue pure par Kuhn *et al.* [117] puis Hori *et al.* [118], mais pour des compositions différentes de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ en 2014.
- Le groupe de Ceder a quant à lui modélisé ce matériau, avec une structure (ordonnée) différente de la structure LGPS expérimentale (voir discussion de la partie B I-A-1.) [121].

D'après l'étude du groupe de Ceder, le matériau $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS présenterait une conductivité ionique de $2,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, soit le double de la conductivité ionique de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS. De plus, le silicium est un élément abondant et peu cher contrairement au germanium. Ainsi $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS serait un électrolyte potentiellement intéressant pour des applications en batteries tout-solide, mais La stabilité calculée par Ceder est analogue à celle des phases au germanium et à l'étain (calculées).

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord l'étude initiée sur les matériaux de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$. Nous verrons dans un deuxième temps les premières caractérisations de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ de structure LGPS.

I- Préparation de matériau de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$

Afin de préparer les matériaux de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, deux mélanges différents de précurseurs en proportion stœchiométrique sont utilisés : un mélange $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2$ appelé par la suite « précurseurs A » et un mélange $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{Li}_2\text{S} + \text{Si} + \text{S}$ nommé « précurseurs B ».

A/ Préparation à partir de précurseurs A

Préparation : P_2S_5 (Sigma Aldrich, 99% de pureté), Li_2S (Sigma Aldrich, 99,9% de pureté), SiS_2 (Alfa Aesar, 95% de pureté) sont broyés en proportion stœchiométrique dans un broyeur SPEX pendant 45 minutes sous atmosphère d'argon. La poudre est ensuite placée dans un creuset de carbone vitreux, lui-même placé dans un tube de verre. Toutes ces opérations sont faites dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le tube est ensuite scellé sous vide et traité thermiquement à 400°C (montée et descente en température de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Deux matériaux $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ préparés à partir des précurseurs A sont discutés ici : $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2. La différence dans la préparation de ces deux matériaux est la durée du traitement thermique à 400°C : il est de 10 h pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et 48 h pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2.

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P

Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés à 121,5 MHz avec un spectromètre Bruker Avance III possédant un aimant de 7 T. Les rotors de 2,5 mm de diamètre sont remplis en boîte à gants. Ils sont soumis pendant les mesures de RMN simple pulse à une rotation à l'angle magique de 30 kHz. Les pulses à 90° sont de 1 μs , et le délai entre chaque pulse est de 1000 s afin de permettre une relaxation complète et une analyse quantitative des spectres. Les intensités relatives de chaque signal ont été évaluées en utilisant le logiciel DMfit [136], avec une précision au pourcent près.

Face à la diversité structurale pour les matériaux de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, nous avons caractérisé les matériaux A1 et A2 par RMN du ^{31}P . La **Figure I.1** présente la superposition de ces deux spectres.

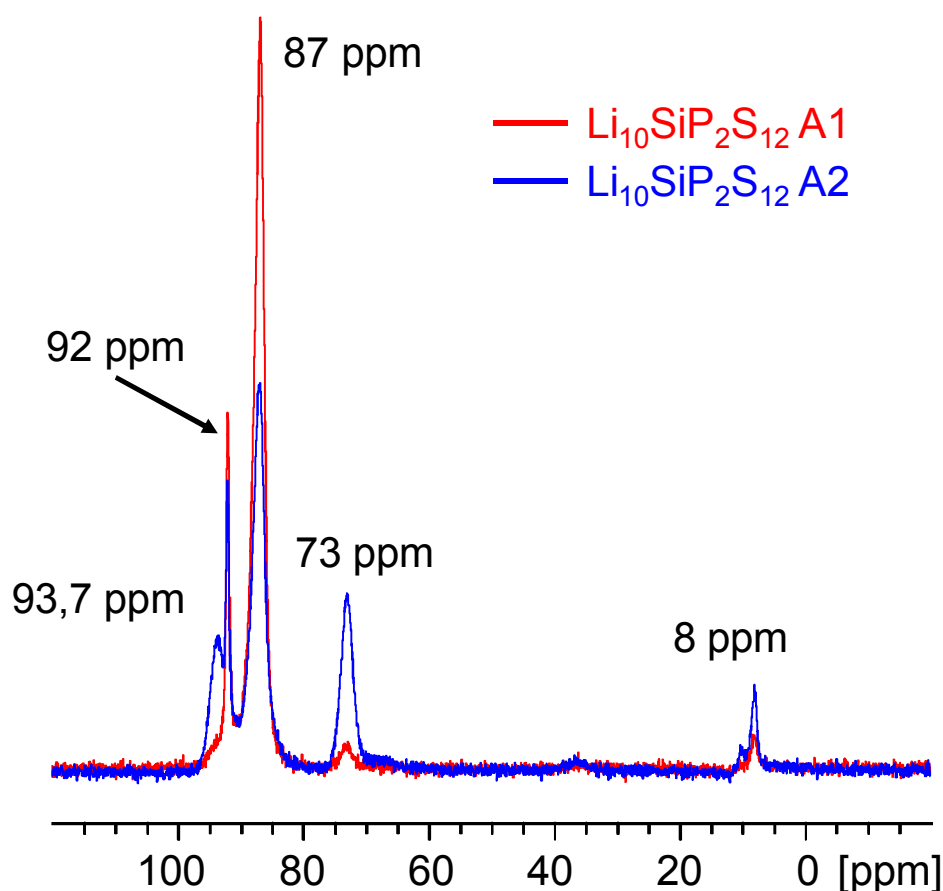


Figure I.1 : Spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et A2

Deux signaux de phases inconnues sont observés pour les deux matériaux $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et A2 : un pic fin à 92 ppm et un signal à 8 ppm dans la zone des PO_4 . Ce dernier est légèrement différent des signaux de phosphore des phases Li_3PO_4 (voir partie B, I-B-1a)) et est similaire à celui observé pour $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 après traitement thermique à 650°C (voir partie B, V-A-2).

Le signal à 87 ppm correspond à celui des phosphore de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ qui se trouve donc de façon majoritaire dans les matériaux (55 % des signaux de phosphore pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2). Les deux signaux à 73 ppm et 93,7 ppm sont a priori ceux des phosphore d'une phase de structure LGPS : le signal à 73 ppm correspond aux phosphore en site 4d et celui à 93,7 ppm à ceux en site 2a/2b. Ces valeurs de déplacement chimique sont en accord avec celles obtenues par Kuhn *et al.* [117] Ainsi il apparaît qu'un temps de traitement thermique plus long (48 h pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 contre

10 h pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1) permet de réduire la proportion de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ au profit de la formation de la phase de structure LGPS.

Comme seul le signal des phosphore de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ est observé entre les signaux des phosphore de la phase de structure LGPS, nous avons déterminé la composition des phases de structure LGPS en nous basant sur les intensités relatives des deux signaux à 73 et 93,7 ppm. Ainsi la phase de structure LGPS dans $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 aurait la composition $\text{Li}_{10,13}\text{Si}_{1,13}\text{P}_{1,87}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,13$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$). Compte tenu de la forte proportion de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, il apparaît que le silicium présent dans la structure LGPS ne permet pas de satisfaire à lui seul la stœchiométrie $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ du mélange de départ. Ainsi le silicium manquant se trouverait sous forme d'une impureté cristalline ou amorphe ne contenant pas de phosphore.

2. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 a été obtenu en utilisant un diffractomètre Panalytical Empirean fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$). Compte tenu de la forte hygroscopicité des matériaux, l'acquisition a été effectuée en configuration capillaire (par transmission) les matériaux se trouvant dans un capillaire de 0,3 mm de diamètre rempli sous atmosphère inerte (en boîte à gants). Les affinements Le Bail des DRX ont été effectués en utilisant le logiciel Fullprof [130].

La **Figure 1.2** représente le diffractogramme du matériau $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2. En nous basant sur les conclusions de la caractérisation par RMN du ^{31}P précédente, nous avons effectué un affinement des paramètres de maille (i.e. affinement Le Bail) en utilisant un modèle à deux phases : une phase de structure LGPS et une phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. L'affinement, bien qu'imparfait, montre que l'ensemble des pics peut être indexé dans ce modèle à deux phases, hormis le pic à $21,5^\circ$ en 2θ d'une phase inconnue. L'ensemble de ces résultats est conforme aux conclusions de la caractérisation par RMN du ^{31}P , mais ne permet pas d'élucider la nature de la phase au silicium « manquante ».

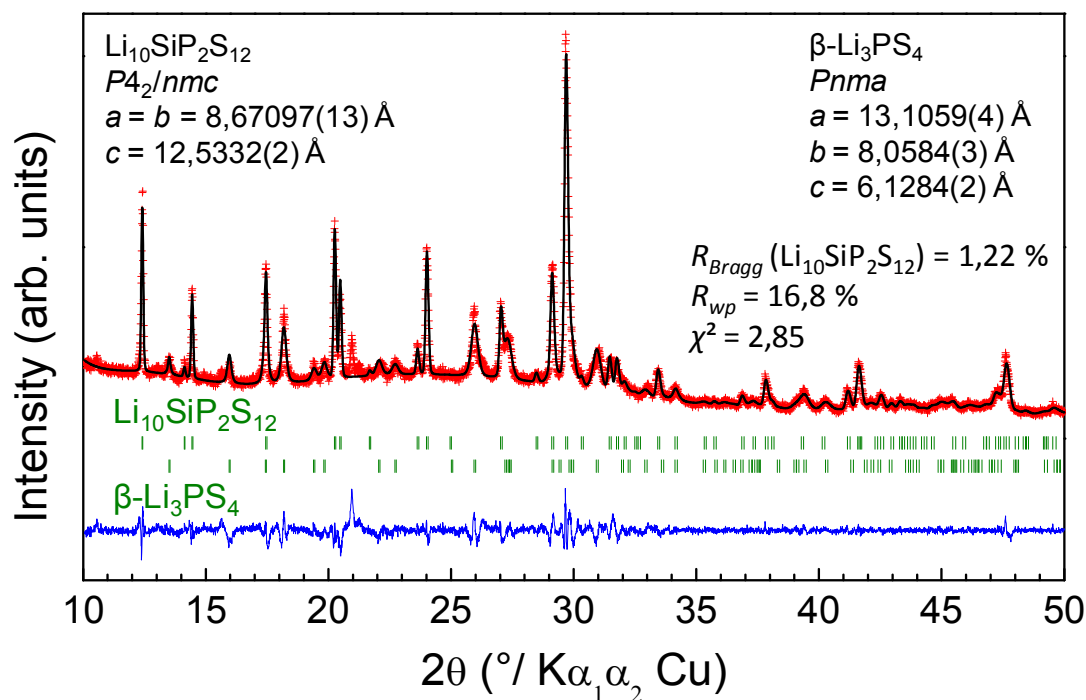


Figure I.2 : Diffractogramme et affinement Le Bail à deux phases (LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2

3. Vers une remise en cause de la structure thio-LiSICON Ge type II ?

Au début de notre étude sur $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, seules deux structures étaient connues dans la littérature pour cette composition : la structure thio-LiSICON Si [100] et la structure thio-LiSICON Ge type II [6,105]. Nous avons donc essayé d'indexer les pics du diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 en nous basant sur ces structures. La **Figure I.3** représente les diffractogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 avec les affinements Le Bail correspondant aux deux modèles thio-LiSICON.

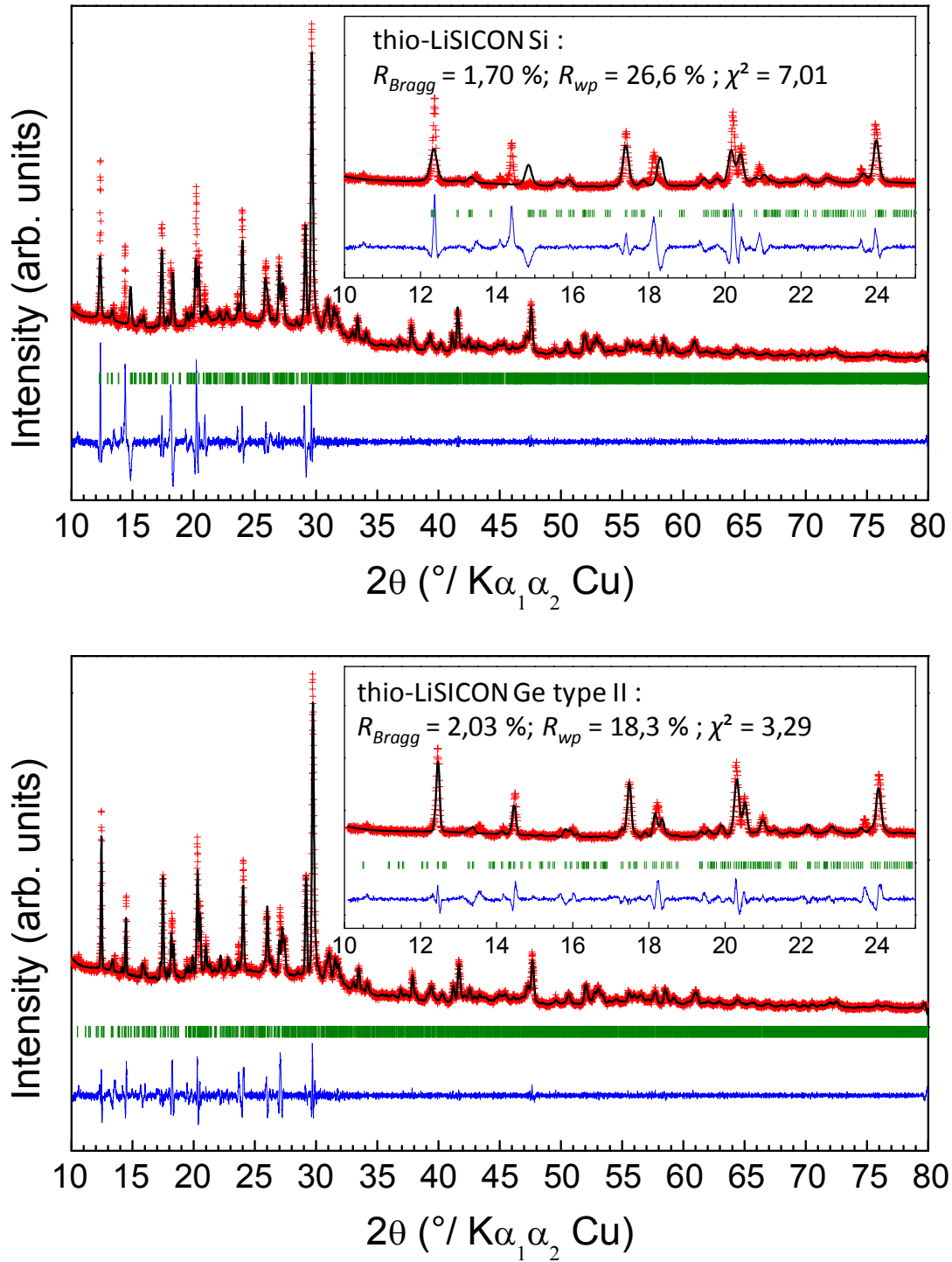


Figure I.3 : Diffractogramme et affinement Le Bail du matériau $Li_{10}SiP_2S_{12}$ A2 sur la base d'une structure thio-LiSiCON Si [100] (haut) et d'une structure thio-LiSiCON Ge type II [6,105] (bas)

Dans les deux cas, on remarque que le nombre de positions de Bragg est très grand au-delà de 25° en 2θ. L'analyse de l'affinement n'est donc pertinente que pour des positions de Bragg inférieures à cette valeur (voir zoom sur **Figure I.3**). Par simple comparaison des affinements, il

apparaît que l'accord est nettement meilleur avec le diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 pour le modèle thio-LiSICON Ge type II (groupe d'espace $P2_1/m$, $a = 13,3650(6)$ Å, $b = 22,8670(9)$ Å, $c = 18,1609(8)$ Å et $\beta = 92,618(2)^\circ$) que pour le modèle thio-LiSICON Si (groupe d'espace $P2_1/m$, $a = 13,2803(4)$ Å, $b = 23,8763(10)$ Å, $c = 12,2283(4)$ Å et $\beta = 90,425(2)^\circ$).

Par ailleurs, les facteurs de qualités de l'affinement sur la base du modèle thio-LiSICON Ge type II (**Figure I.3**) sont assez proches de ceux du modèle à deux phases (phase de structure LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) traité dans la section précédente (**Figure I.2**). Ceci s'explique en partie par la présence d'impureté, chose courante dans ces matériaux sulfures, avec un pic à $21,5^\circ$ en 2θ qui n'a pas pu être indexé dans le modèle à deux phases. Ainsi, sans l'apport de la RMN du ^{31}P , il aurait été tentant de conclure à la présence d'une phase avec une structure thio-LiSICON Ge type II.

Ce constat nous a amenés à nous repencher sur le modèle thio-LiSICON Ge type II. Comme nous l'avons explicité dans la partie A, ce modèle a été construit par Kanno *et al.* sur la base d'affinement simple des paramètres de mailles [6]. Aucune position atomique n'a été déterminée et aucune autre caractérisation structurale, comme la RMN du ^{31}P , n'a été effectuée sur ce type de matériau. La **Figure I.4** représente une comparaison des diffractogrammes obtenus par Kanno *et al.* pour des matériaux avec une structure thio-LiSICON Ge type II (en noir) [6] et de celui de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS publié par l'équipe de Kanno en 2011 (en rouge) [5].

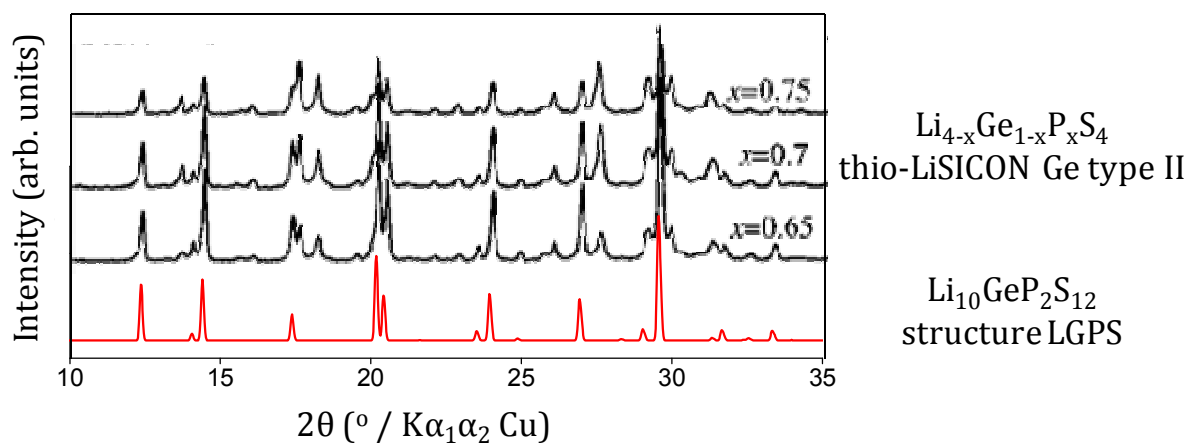


Figure I.4 : Comparaison des diffractogrammes de thio-LiSICON Ge type II obtenus par Kanno et al. en 2001(en noir) [6] et de celui de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ publié par Kamaya et al. (en rouge) [5]

Cette comparaison des diffractogrammes semble montrer que les matériaux présentés comme ayant une structure thio-LiSICON Ge type II contiennent, entre autre, une phase de structure LGPS. Ainsi le matériau auquel avait été attribué une structure thio-LiSICON Ge type II apparaît

plutôt comme un mélange de plusieurs phases dont une de structure LGPS. De fait, en juillet 2015, l'équipe de Kanno publie le diagramme de phase du système $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Elle met en évidence dans cette dernière publication que pour les compositions du thio-LiSICON Ge type II, les matériaux sont composés d'une phase de structure LGPS et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (sans toutefois clairement revenir sur les conclusions antérieures) [156].

L'utilisation d'autres traitements thermiques sur les précurseurs A aurait sans doute pu nous permettre d'obtenir un matériau composé uniquement d'une phase de structure LGPS. Cependant, la société Alfa Aesar, seul fournisseur jusqu'alors de SiS_2 , a arrêté la production de ce précurseur. Nous avons alors décidé de travailler sur le mélange de précurseurs B, avec du silicium et du soufre en lieu et place de SiS_2 .

B/ Préparation à partir de précurseurs B

P_2S_5 (Sigma Aldrich, 99% de pureté), Li_2S (Sigma Aldrich, 99,9% de pureté), Si (Alfa Aesar, 99,9% de pureté) et du soufre (Alfa Aesar, 99,5% de pureté) sont broyés en proportion stœchiométrique dans un broyeur SPEX pendant 45 minutes sous atmosphère d'argon. La poudre est ensuite placée dans un creuset de carbone vitreux, lui-même placé dans un tube de verre. Toutes ces opérations sont faites dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le tube est ensuite scellé sous vide et traité thermiquement à 550°C .

Nous discutons ici trois matériaux $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ préparés à partir des précurseurs B. Ils diffèrent par le temps de traitement thermique : $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1 traité pendant 10 h, $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B2 traité pendant 48 h et $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 traité pendant 5 jours (120 h).

1. Caractérisation par RMN du ^{31}P et du ^{29}Si

RMN du ^{31}P : Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles décrites en I-A-1.

RMN du ^{29}Si : Le spectre de RMN du ^{29}Si de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 a été mesuré par Elodie Salager du CEMHTI sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (9,39 T). Les rotors, préalablement remplis en boîte à gants, sont soumis pendant les mesures de RMN simple pulse à une rotation à l'angle magique. Le temps de recyclage D_1 est de 50 s. L'abondance naturelle du ^{29}Si étant faible, le nombre de scans est de 3408.

A l'instar de ce que nous avons fait avec les matériaux préparés à partir des précurseurs A, nous avons tout d'abord caractérisé les $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3 par RMN du ^{31}P . La **Figure I.5** présente la superposition des trois spectres.

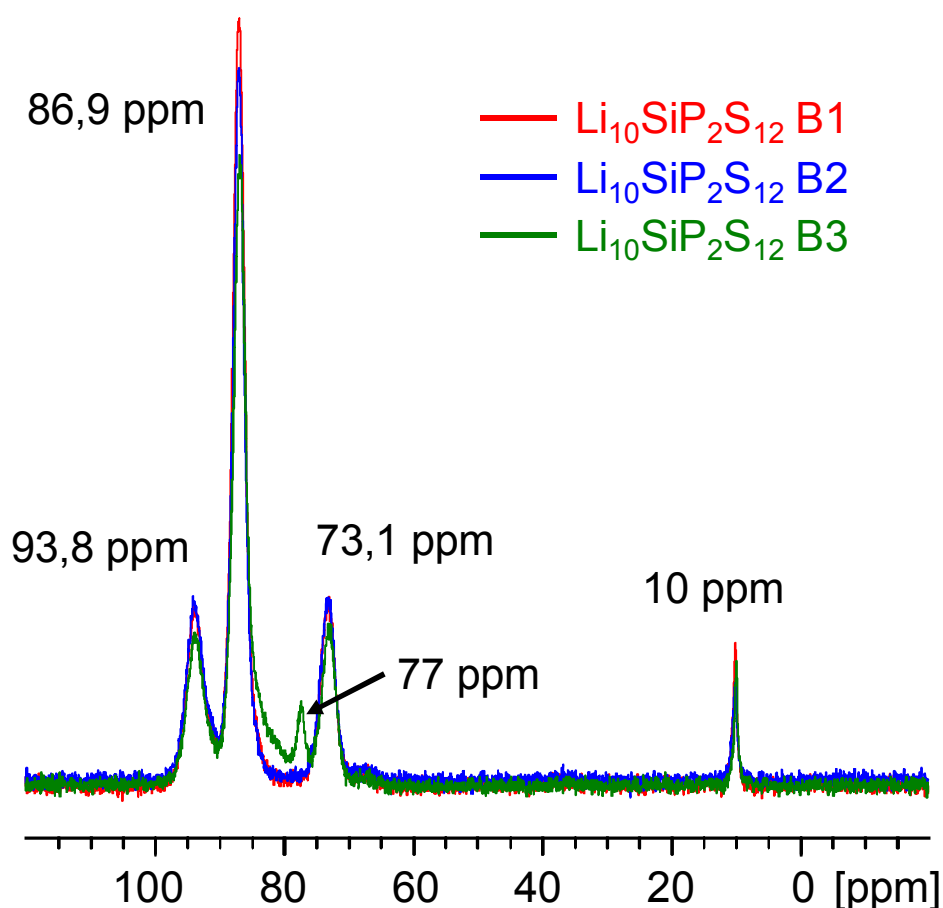


Figure I.5 : Spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3

Pour les trois matériaux, un signal d'une impureté à 10 ppm est observé, correspondant à celui des phosphore de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, comme nous l'avons vu dans la partie B. Aucun autre signal d'une impureté n'est observé dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1 et B2, hormis un signal très faible vers 67

ppm. Pour le matériau $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3, un signal supplémentaire d'une phase inconnue est mesuré à 77 ppm, ainsi qu'un épaulement entre 80 et 82 ppm.

Tout comme dans le cas de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et A2, les principaux signaux des trois spectres correspondent aux phosphore de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ à 87 ppm (plus de 50% des phosphore pour les trois matériaux) et aux deux signaux des phosphore d'une phase de structure LGPS, le signal à 73 ppm correspondant aux phosphore en site $4d$ et celui à 93,7 ppm à ceux en site $2a/2b$. Ces valeurs de déplacement chimique sont en accord avec celles obtenues simultanément par Kuhn *et al.* pour une phase de structure LGPS au silicium de composition $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ [117].

Contrairement au cas des composés à l'étain (voir partie B), il n'y a pas de large signal supplémentaire entre les signaux des phosphore de la phase de structure LGPS hormis celui de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ en particulier pour les matériaux B1 et B2. Nous avons alors déterminé la composition des phases de structure LGPS en nous basant sur les intensités relatives des deux signaux à 73 et 93,7 ppm. Ainsi la composition de ces phases serait :

- $\text{Li}_{10,08}\text{Si}_{1,08}\text{P}_{1,92}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,08$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$) pour B1 et B3
- $\text{Li}_{10,09}\text{Si}_{1,09}\text{P}_{1,91}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,09$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$) pour B2

Ainsi il semblerait que la phase de structure LGPS ait une composition proche de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ dans les trois matériaux préparés (et également ceux préparés à partir des précurseurs A). Compte tenu de la présence de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ dans les matériaux, il manquerait donc là encore du silicium dans les trois matériaux afin de satisfaire la stœchiométrie des précurseurs $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$. Ce silicium manquant se trouverait alors sous forme d'une impureté cristalline ou amorphe.

Nous avons alors voulu vérifier la présence de cette impureté par RMN du ^{29}Si . $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 a été caractérisé par Elodie Salager du CEMHTI d'Orléans en utilisant cette technique (**Figure I.6**). Deux signaux sont mesurés à 11,2 et 6,3 ppm, dont les valeurs des temps de relaxation T1 sont différentes, suggérant qu'ils correspondent à des silicium n'appartenant pas à la même phase. L'un des signaux serait celui des silicium de la phase de structure LGPS et l'autre correspondrait à celui de l'impureté. Un spectre de RMN du ^{29}Si pour la phase Li_4SiS_4 a été publié par Eckert *et al.* en 1989, avec deux composantes à 4,7 et 8,7 ppm [157,158]. Cependant, la structure proposée ultérieurement pour cette phase par Murayama *et al.* [100] ne comporte qu'un site pour le silicium, et nous n'avons que très peu d'informations sur le matériau utilisé par Eckert pour sa caractérisation par RMN. En l'état actuel des choses, nous ne pouvons donc pas conclure sur la nature des phases correspondant aux signaux observés à la **Figure I.6**.

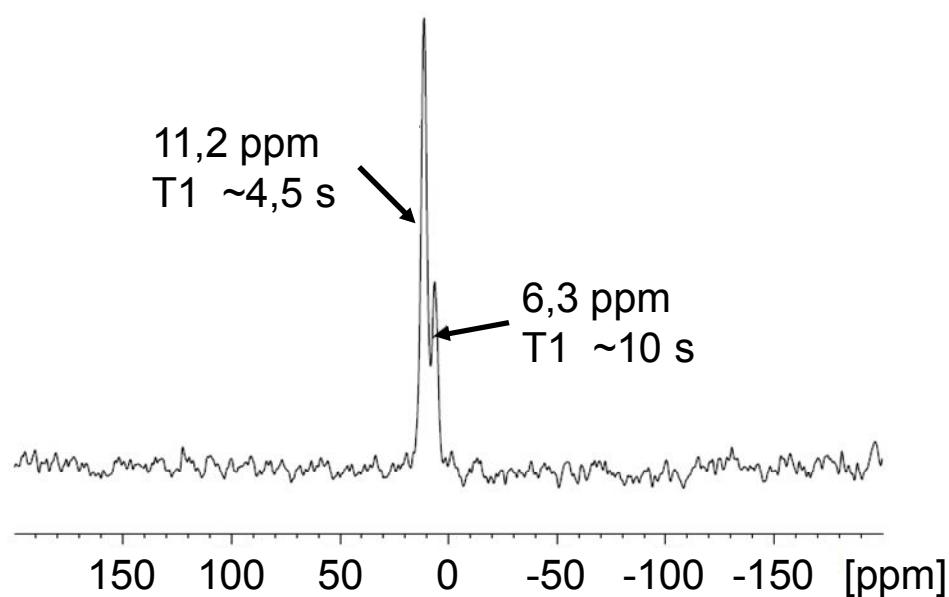


Figure I.6 : Spectre de RMN du ^{29}Si de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3

2. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre Panalytical Xpert3 fonctionnant avec les rayonnements $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$) en configuration capillaire, les matériaux se trouvant dans un capillaire de 0,3 mm de diamètre rempli sous atmosphère inerte (en boîte à gants). Les affinements Le Bail et Rietveld du diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 ont été effectués en utilisant le logiciel Fullprof [130].

Nous avons caractérisé par DRX $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3 (**Figure I.7**). Les diffractogrammes montrent clairement que les matériaux sont très similaires, confirmant les mesures par RMN du ^{31}P .

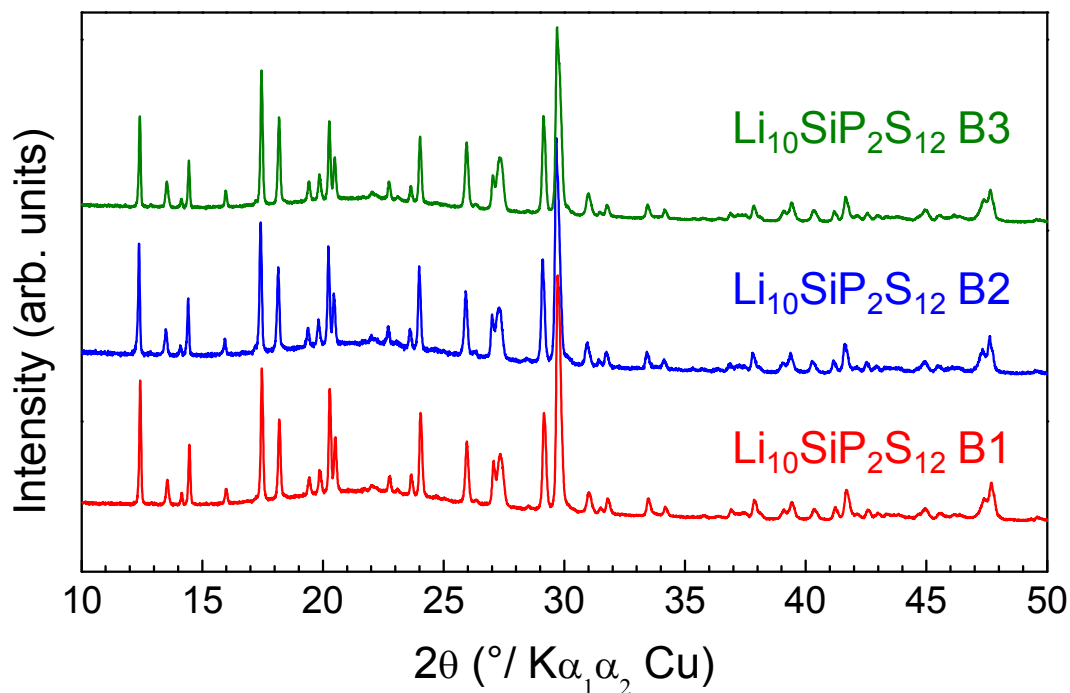


Figure I.7 : Comparaison des diffractogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3

Sachant que les matériaux sont composés majoritairement de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, nous avons effectué un affinement Rietveld à deux phases du diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 (**Figure I.8**). Pour cela, nous avons fixé le taux d'occupation α_{Si1} et α_{P1} en tenant compte de la composition déterminée par RMN du ^{31}P ($\text{Li}_{10,08}\text{Si}_{1,08}\text{P}_{1,92}\text{S}_{12}$), ces taux d'occupation ne pouvant être affinés (la différence de densité électronique entre le silicium et le phosphore est trop faible).

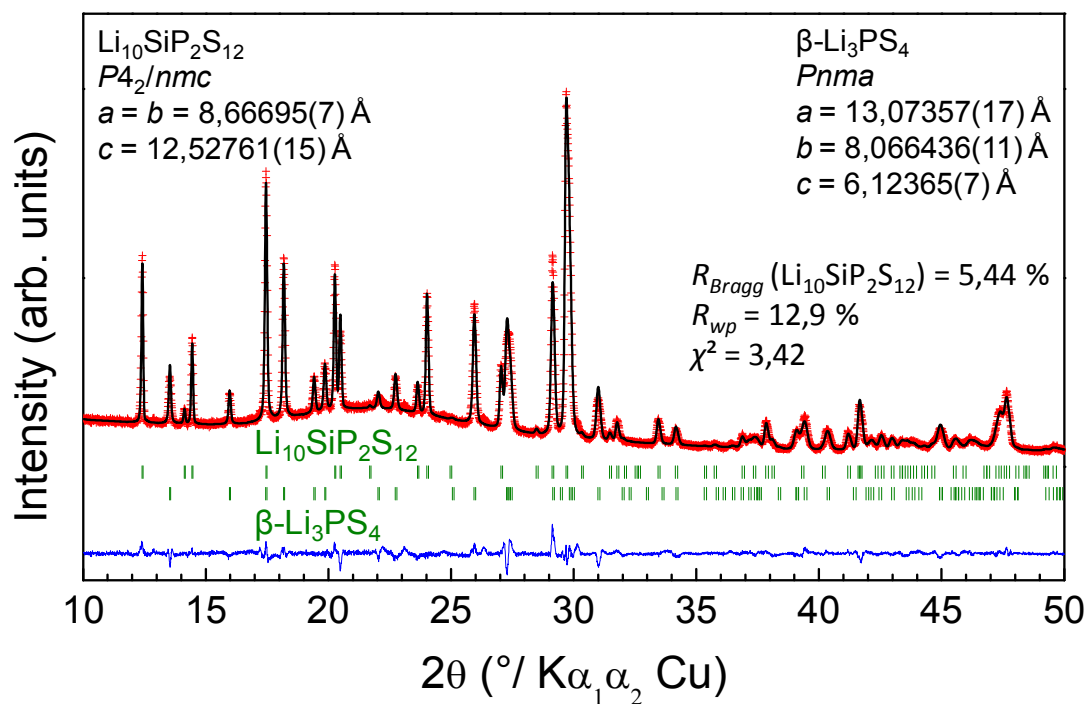


Figure I.8 : Diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 et affinement Rietveld basé sur un modèle à deux phases (LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$)

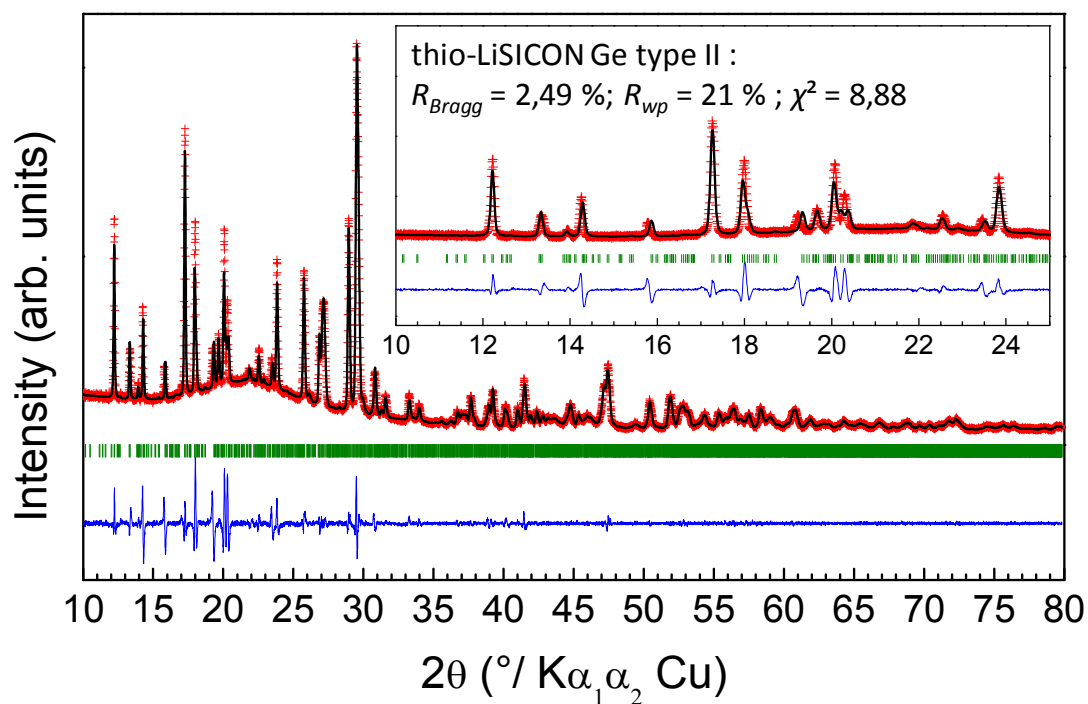
Le **Tableau I-1** regroupe les positions atomiques, les paramètres de maille après affinement Rietveld, ainsi que les critères de qualité de l'affinement.

| Li ₁₀ SiP ₂ S ₁₂ | | Rayonnement : Cu | | λ ₁ = 1,5406 Å | | λ ₂ = 1,5443 Å | |
|---|-------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------------|--|
| P4 ₂ /nmc | | R _{wp} = 12,9 % | | R _{Bragg} = 5,44 % | | χ ² = 3,42 | |
| a = b = 8,66695(7) Å | | c = 12,52761 (15) Å | | Z = 2 | | V = 941,025(15) Å ³ | |
| Atomes | Positions de Wyckoff | Taux d'occupation α _i | x/a | y/b | z/c | B _{eq} (Å ²) | |
| Li1 | 16h | 0,5 | 0,514 | 0,490 | 0,9280 | 7,106 | |
| Li2 | 16h | 0,3 | 0,473 | 0,493 | 0,785 | 7,027 | |
| Li3 | 4d | 1 | ¼ | ¼ | 0,8063 | 6,08 | |
| Li4 | 4c | 0,8 | ¼ | ¾ | 1,0042 | 6,711 | |
| Si1 | 4d | 0,54 | ¼ | ¼ | 1,0603(5) | 3,9(2) | |
| P1 | 4d | = 1 – α _{Si1} | = x/a (Si1) | = y/b (Si1) | = z/c (Si1) | = B _{eq} (Si1) | |
| P2 | 2a | 1 | ¾ | ¼ | ¾ | 1,5(2) | |
| S1 | 8g | 1 | 0,5600(2) | ¼ | 0,8426(2) | 3,62(12) | |
| S2 | 8g | 1 | ¼ | 0,4493(3) | 0,6511(2) | 2,13(11) | |
| S3 | 8g | 1 | ¼ | 0,4449(3) | 0,9593(2) | 1,54(11) | |

*Tableau I-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité)
après affinement Rietveld pour le matériau Li₁₀SiP₂S₁₂ B3*

Un bon accord a été obtenu en se basant sur ce modèle à deux phases. Ainsi les phases cristallines composant Li₁₀SiP₂S₁₂ B3 sont exclusivement la phase de structure LGPS et β -Li₃PS₄. L'impureté détectée par RMN du ²⁹Si serait donc sous forme amorphe.

A l'instar de ce que nous avons fait pour Li₁₀SiP₂S₁₂ A2, nous avons voulu essayer d'affiner le diffractogramme sur la base d'une structure thio-LiSICON Ge type II (**Figure I.9**). L'accord obtenu par affinement Le Bail sur la base de ce modèle ($P2_1/m$, $a = 13,3230(3) \text{ \AA}$, $b = 22,9885(7) \text{ \AA}$, $c = 18,1430(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92,2267(11)^\circ$) est beaucoup moins bon que le précédent par affinement Rietveld à deux phases (**Figure I.8**). Cependant, tous les pics ont pu être indexés (plus ou moins bien) dans ce modèle thio-LiSICON, pouvant ainsi amener à une interprétation erronée de la structure du matériau (sans la caractérisation préalable par RMN du ³¹P), même si cette constatation est moins flagrante que pour le matériau A2, moins pur. Quoi qu'il en soit, cette analyse soutient encore notre remise en cause du modèle thio-LiSICON Ge type II (voir I-A-3).



*Figure I.9 : Diffractogramme et affinement Le Bail
sur la base d'une structure thio-LiSiCON Ge type II de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3*

Cette démarche a également été effectuée pour vérification à partir des diffractogrammes des matériaux B1 et B2 avec des résultats tout à fait similaires (**Figure I.10, Tableau I-2, Figure I.11** pour B1).

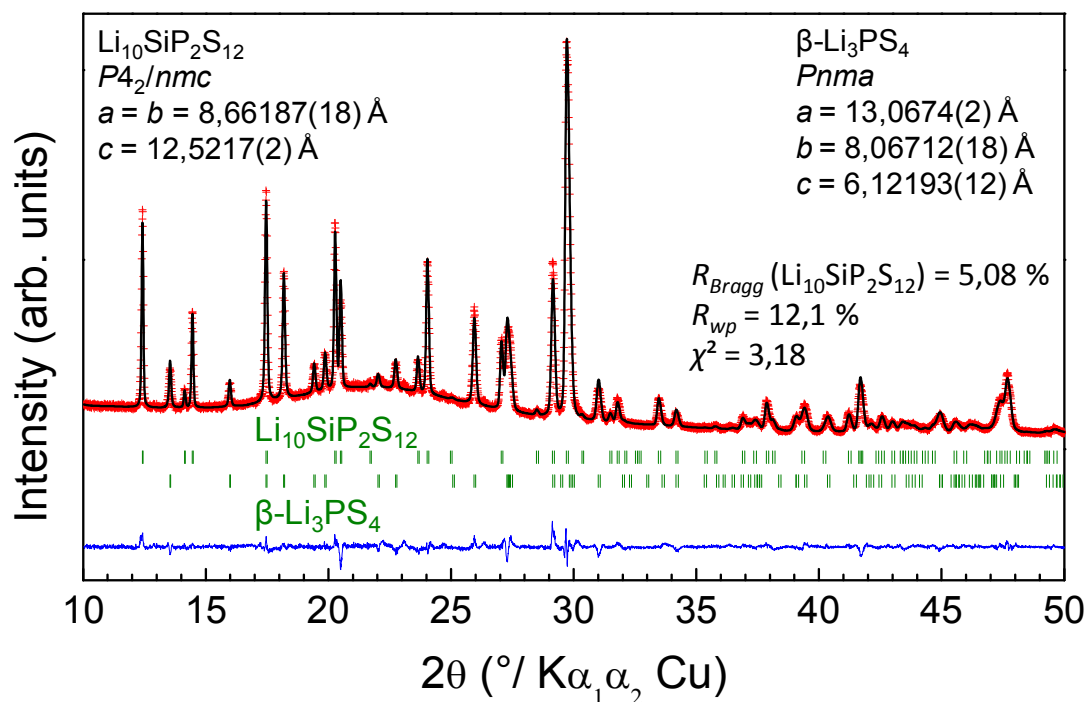


Figure I.10 : Diffractogramme de Li₁₀SiP₂S₁₂ B1 et affinement Rietveld basé sur un modèle à deux phases (LGPS et β-Li₃PS₄)

| Li ₁₀ SiP ₂ S ₁₂ | | Rayonnement : Cu | | λ ₁ = 1,5406 Å | λ ₂ = 1,5443 Å | |
|---|----------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| <i>P4₂/nmc</i> | | $R_{\text{wp}} = 12,1 \%$ | $R_{\text{Bragg}} = 5,08\%$ | $\chi^2 = 3,18$ | | |
| $a = b = 8,66187(18) \text{ \AA}$ | | $c = 12,5217(2) \text{ \AA}$ | $Z = 2$ | | $V = 941,48(3) \text{ \AA}^3$ | |
| Atomes | Positions de Wyckoff | Taux d'occupation α _i | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
| Li1 | 16h | 0,5 | 0,514 | 0,490 | 0,9280 | 7,106 |
| Li2 | 16h | 0,3 | 0,473 | 0,493 | 0,785 | 7,027 |
| Li3 | 4d | 1 | ¼ | ¼ | 0,8063 | 6,08 |
| Li4 | 4c | 0,8 | ¼ | ¾ | 1,0042 | 6,711 |
| Si1 | 4d | 0,54 | ¼ | ¼ | 1,0603(4) | 3,52(15) |
| P1 | 4d | $= 1 - \alpha_{\text{Si1}}$ | $= x/a (\text{Si1})$ | $= y/b (\text{Si1})$ | $= z/c (\text{Si1})$ | $= B_{\text{eq}} (\text{Si1})$ |
| P2 | 2a | 1 | ¾ | ¼ | ¾ | 2,11(19) |
| S1 | 8g | 1 | 0,5603(2) | ¼ | 0,8421(2) | 3,90(9) |
| S2 | 8g | 1 | ¼ | 0,4494(2) | 0,6507(2) | 2,35(9) |
| S3 | 8g | 1 | ¼ | 0,4443(2) | 0,9597(2) | 1,89(9) |

Tableau I-2 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau Li₁₀SiP₂S₁₂ B1

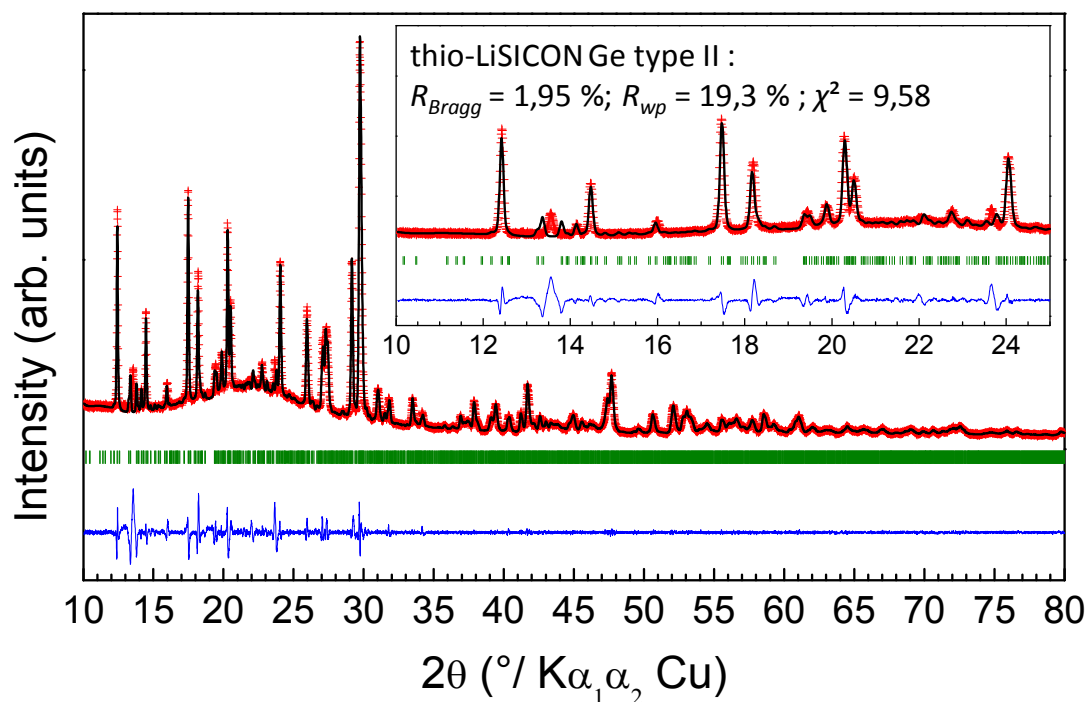


Figure I.11 : Diffractogramme et affinement Le Bail
sur la base d'une structure thio-LiSICON Ge type II de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1

Nous avons aussi comparé les quantités relatives de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et de phase de structure LGPS déduite de la désomation des spectres de RMN du ^{31}P (en négligeant les autres signaux de faible intensité) et celles déduites de l'affinement Rietveld des diffractogrammes (**Tableau I-3**).

| | $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1 | | $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B2 | | $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 | |
|--|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|
| | Rietveld | RMN du ^{31}P | Rietveld | RMN du ^{31}P | Rietveld | RMN du ^{31}P |
| $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS | 16% | 23% | 15% | 22% | 12% | 24% |
| $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | 84% | 77% | 85% | 78% | 88% | 76% |

Tableau I-3 : Quantités relatives de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et de phase de structure LGPS dans B1, B2 et B3 déduites de la RMN du ^{31}P et de l'affinement Rietveld des diffractogrammes.

La différence entre les quantités relatives déduites par ces deux techniques est inférieure à 10% (sauf pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 pour lequel le spectre de RMN du ^{31}P présente des signaux de phases inconnus) et conduit à la même conclusion : les matériaux sont composés en grande partie de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, la phase de structure LGPS étant largement minoritaire. De plus, il apparaît qu'un

temps de traitement thermique plus long (10 h pour B1, 48 h pour B2 et 120 h pour B3) ne permet pas de former d'avantage de phase de structure LGPS, contrairement à ce qui a été observé pour $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et A2 (voir I-A).

Finalement, nous avons réussi à préparer la phase de structure LGPS de composition proche de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ d'après la désomation simple des spectres RMN du ^{31}P . Dans tous les cas, il a été impossible de l'obtenir pure, puisqu'une phase cristalline $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et sans doute une impureté amorphe contenant du silicium sont présentes dans les différents matériaux. Ceci est en accord avec les résultats publiés depuis par Kuhn *et al.* [117] et Hori *et al.* [118] qui estiment qu'il n'est pas possible d'obtenir la phase de structure LGPS de composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, en tout cas à l'état pur.

II- Préparation de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ de structure LGPS

En 2014, Hori *et al.* ont réussi à préparer un matériau pur composé d'une phase de structure LGPS dont la composition, d'après celle des précurseurs, est $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,35$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$) [118]. Nous avons alors préparé ce matériau et effectué des premières caractérisations.

Préparation : P_2S_5 (Sigma Aldrich, 99% de pureté), Li_2S (Sigma Aldrich, 99,9% de pureté), Si (Alfa Aesar, 99,9% de pureté) et du soufre (Alfa Aesar, 99,5% de pureté) sont broyés en proportions stœchiométriques dans un broyeur SPEX pendant 45 minutes sous atmosphère d'argon. La poudre est ensuite placée dans un creuset de carbone vitreux, lui-même placé dans un tube de verre Pyrex®. Toutes ces opérations sont faites dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le tube est ensuite scellé sous vide et traité thermiquement à 550°C pendant 48 h.

A/ Caractérisations structurales

1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme a été mesuré dans des conditions identiques à ceux présentées en I-B-2. L'affinement Rietveld a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof [130].

Nous avons effectué un affinement Rietveld du diffractogramme de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ (**Figure II.1**), en supposant que le matériau est simplement composé d'une phase de structure LGPS.

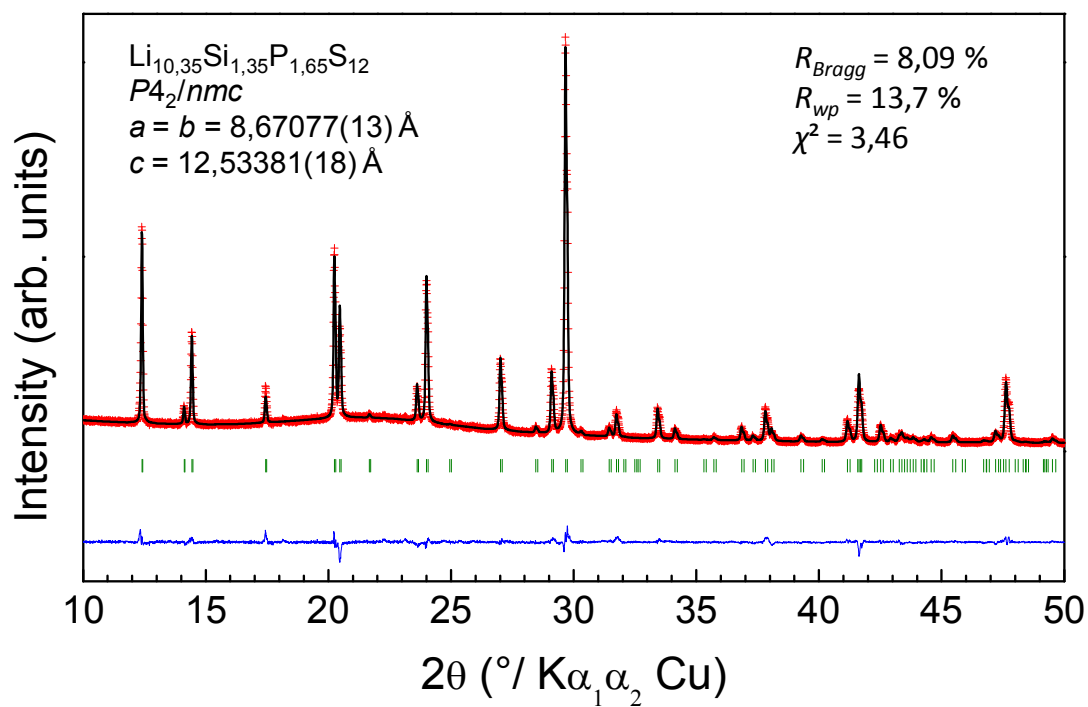


Figure II.1 : Diffractogramme et affinement Rietveld de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$
sur la base d'une structure LGPS

Le **Tableau II-1** regroupe les positions atomiques, les paramètres de maille après affinement Rietveld, ainsi que les critères de qualité de l'affinement. Les taux d'occupation α_{Si1} et α_{P1} ont été fixés en tenant compte de la composition du matériau.

| Li _{10,35} Si _{1,35} P _{1,65} S ₁₂ | | Rayonnement : Cu | | $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ | | $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$ |
|--|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|
| $P4_2/nmc$ | | $R_{wp} = 13,7 \%$ | $R_{Bragg} = 8,09 \%$ | $\chi^2 = 3,46$ | | |
| $a = b = 8,67077(13) \text{ \AA}$ | | $c = 12,53381 (18) \text{ \AA}$ | | $Z = 2$ | | $V = 942,33(2) \text{ \AA}^3$ |
| Atomes | Positions de Wyckoff | Taux d'occupation α_i | x/a | y/b | z/c | $B_{eq}(\text{\AA}^2)$ |
| Li1 | 16 <i>h</i> | 0,5 | 0,514 | 0,490 | 0,9280 | 7,106 |
| Li2 | 16 <i>h</i> | 0,3 | 0,473 | 0,493 | 0,785 | 7,027 |
| Li3 | 4 <i>d</i> | 1 | ¼ | ¼ | 0,8063 | 6,08 |
| Li4 | 4 <i>c</i> | 0,8 | ¼ | ¾ | 1,0042 | 6,711 |
| Si1 | 4 <i>d</i> | 0,675 | ¼ | ¼ | 1,060(2) | 2,64 (9) |
| P1 | 4 <i>d</i> | = 1 – α_{Si1} | = x/a (Si1) | = y/b (Si1) | = z/c (Si1) | = B_{eq} (Si1) |
| P2 | 2 <i>a</i> | 1 | ¾ | ¼ | ¾ | 2,59(12) |
| S1 | 8 <i>g</i> | 1 | 0,56066(16) | ¼ | 0,84228(15) | 3,84(5) |
| S2 | 8 <i>g</i> | 1 | ¼ | 0,45073(18) | 0,65129(14) | 2,54(6) |
| S3 | 8 <i>g</i> | 1 | ¼ | 0,4460(2) | 0,95056(13) | 2,86(6) |

Tableau II-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau Li_{10,35}Si_{1,35}P_{1,65}S₁₂.

Un bon accord, bien que non parfait, a été obtenu pour l'affinement Rietveld, montrant clairement que la seule phase cristalline composant le matériau est la phase de structure LGPS. Comme nous l'avons expliqué précédemment, il n'est pas possible d'affiner les taux d'occupation α_{Si1} et α_{P1} du fait que le silicium et le phosphore sont des éléments ayant des densités électroniques très proches. Il nous a donc pas été possible de vérifier par affinement Rietveld que la composition de la phase de structure LGPS correspond à celles des précurseurs de départ. Nous avons alors caractérisé le matériau par RMN du ^{31}P .

2. Caractérisation par RMN du ^{31}P

Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles décrites en I-A-1.

La **Figure II.2** représente le spectre de RMN du ^{31}P de Li_{10,35}Si_{1,35}P_{1,65}S₁₂, ainsi que la désommission des signaux principaux.

Tout comme pour les matériaux étudiés précédemment, un signal d'une impureté à 10 ppm est observé correspondant à celui des phosphore de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Les signaux principaux mesurés sont ceux de la phase de structure LGPS, le signal à 73 ppm correspondant aux phosphore en site $4d$ et celui à 93,5 ppm à ceux en site $2a/2b$, en accord avec les mesures de Kuhn *et al.* [117]. Un signal large de plus faible intensité est aussi observé comportant, d'après la désomation, deux composantes à 84,7 et 86,5 ppm. La composante à 86,5 ppm pourrait correspondre à celle des phosphore de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

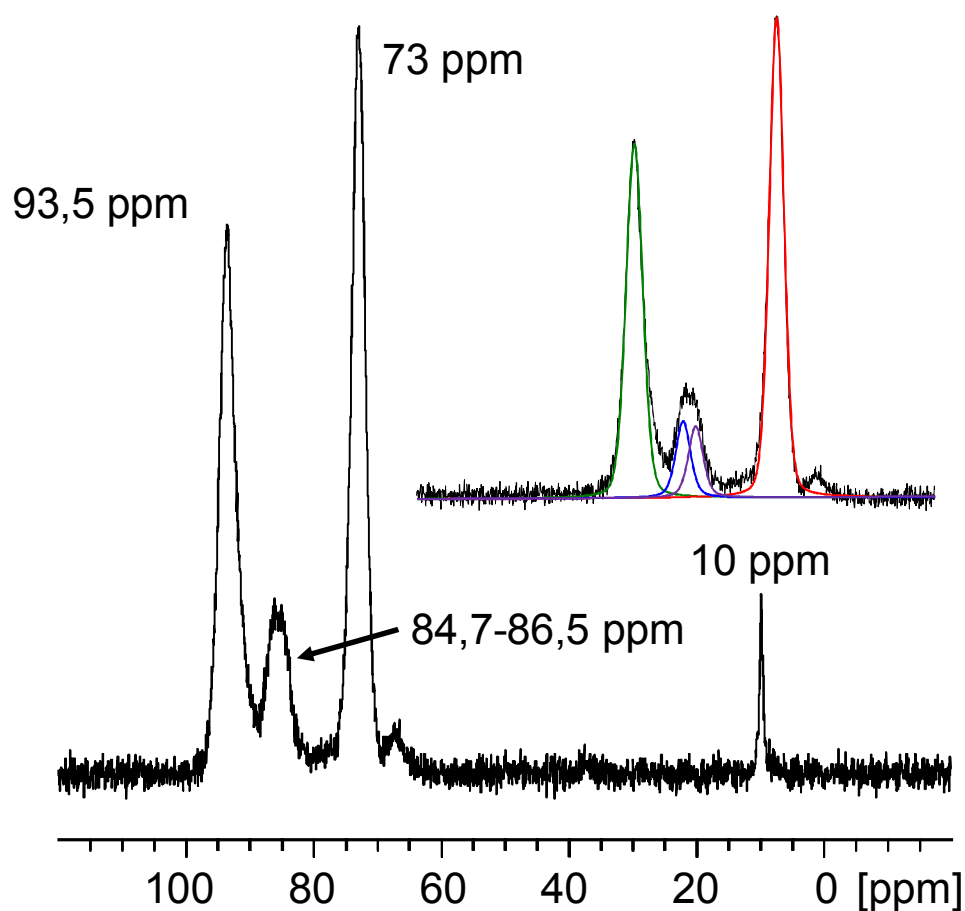


Figure II.2 : Spectre de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ et désomation des signaux principaux.

Nous avons voulu déterminer la composition des phases de structure LGPS en nous basant sur les intensités relatives des deux signaux à 73 et 93,5 ppm. La composition de cette phase serait alors $\text{Li}_{10,17}\text{Si}_{1,17}\text{P}_{1,83}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0,17$ dans $\text{Li}_{10+\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$), donc est assez éloignée de la stoechiométrie de départ ($\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$).

Un constat similaire avait été fait dans le cas des composés à l'étain (voir partie B) avec des écarts similaires entre la composition déterminée par affinement Rietveld et celle obtenue par RMN du ^{31}P . Dans les deux cas (matériaux à l'étain et au silicium), cette simple désomation montre un déficit d'intensité pour le signal des phosphore en site $2a/2b$ par rapport à la stœchiométrie attendue. Une hypothèse serait que d'autres composantes correspondant à ces phosphore en site $2a/2b$ existent, notamment entre les principales de la structure LGPS. Il se pourrait alors que cette composante se trouve dans le signal entre 84,7 ppm et 86,5 ppm. Compte tenu la bonne définition de ce dernier, des mesures de RMN bidimensionnelles permettraient sans doute de déterminer s'il y a une corrélation avec les autres signaux de la structure LGPS, et donc de vérifier cette hypothèse.

Dans le cas des phases au silicium, il est en outre à noter que la composition $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ du matériau publié par Hori *et al.* se base sur la composition des précurseurs de départ. Aucune caractérisation de la composition de la phase de structure LGPS obtenue n'a été effectuée [118].

B/ Stabilité par rapport au lithium métal

Chronopotentiométrie : La poudre de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ est pressée à froid (\varnothing 10mm, 5 tons/370 MPa) et des électrodes de lithium métal sont placées sur chaque face. La cellule est alors placée dans un bocal étanche sous atmosphère d'argon, muni de passages électriques.

En utilisant un galvanostat-potentiostat VMP (Biologic), une densité de courant de $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ est appliquée pendant 2 heures, puis la densité de courant est inversée pendant 2 heures. Ce protocole est alors répété plusieurs fois et la tension de la cellule est mesurée pendant le cyclage.

Nous avons déterminé la stabilité vis-à-vis du lithium métal de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ par chronopotentiométrie (**Figure II.3**).

Pendant le premier cycle, la tension de la cellule est d'environ 10 mV, correspondant à une conductivité de $10^{-3} \text{ S. cm}^{-1}$ environ, en accord avec la conductivité ionique mesurée par Hori *et al.* [118] sur ce matériau. Ainsi la résistance de la cellule est essentiellement due à celle de l'électrolyte pendant ce premier cycle.

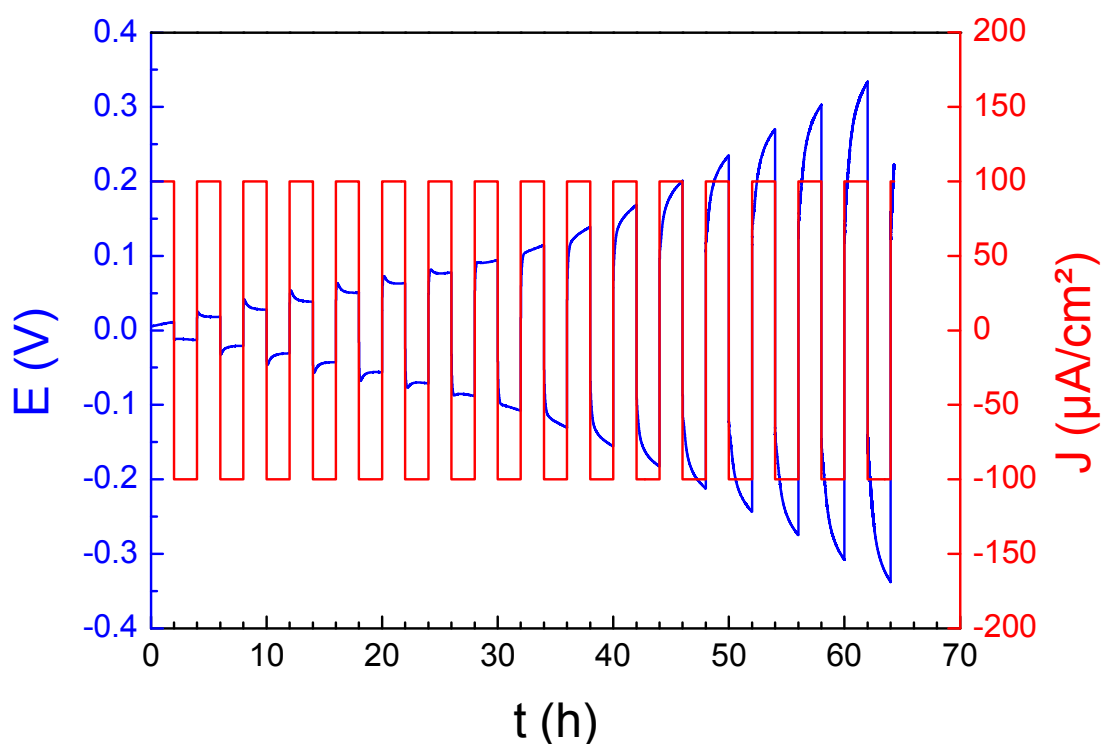


Figure II.3 : Courbe de chronopotentiométrie de la cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}/\text{Li}$

A l'instar de ce qui a été observé avec $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3, la tension de la cellule augmente au fur et à mesure des cycles jusqu'à atteindre la valeur de 300 mV environ au 15^{ème} cycle, correspondant à une conductivité de $3,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ environ. Il y a donc une contribution supplémentaire à celle de l'électrolyte dans la résistance de la cellule. Cette contribution provient très certainement d'un produit de réaction entre l'électrolyte et les électrodes en lithium métal. A l'instar des matériaux à l'étain, $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ de structure LGPS n'est donc pas stable vis-à-vis du lithium métal.

Conclusion

Cette étude, bien que préliminaire, sur les $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ nous a permis de mettre en évidence certains aspects sur ces matériaux.

A l'instar de ce qui a été observé simultanément par d'autres groupes [117,118], la phase de structure LGPS n'a pas pu être préparée pure pour la composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, quels que soient les précurseurs utilisés. De plus, les affinements Rietveld des diffractogrammes et les désommutations des spectres de RMN du ^{31}P nous ont permis de mettre en évidence que les matériaux obtenus pour cette composition sont majoritairement composés de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, la phase de structure LGPS étant minoritaire. Il est à noter que, pour certains précurseurs, d'autres traitements thermiques (différentes températures pendant différentes durées) ont été expérimentés sans que la phase de structure LGPS n'ait pu être clairement formée.

La RMN du ^{31}P a été, une fois de plus, essentielle afin d'identifier la nature des matériaux $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ obtenus. En effet, par simple affinement Le Bail des diffractogrammes, une ambiguïté subsiste avec la structure thio-LiSICON Ge type II publiée par le groupe de Kanno, avant la découverte de la structure LGPS [6]. C'est ainsi que nous avons été amenés à nous poser la question de la réelle nature des thio-LiSICON Ge type II. Cette dernière semble plutôt être un mélange d'une phase de structure LGPS et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, comme le mentionne Kanno tout récemment, revenant de façon sibylline sur ses premières conclusions [156].

Sur la base d'une publication de Hori *et al.* [118], nous avons cherché à préparer le matériau de structure LGPS de composition $\text{Li}_{1,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$. Cependant, la composition de la phase de structure LGPS déduite de la simple désommutation des deux signaux principaux du spectre de RMN du ^{31}P est assez différente de celle des précurseurs de départ. Même si, dans le cas du Si, l'affinement des taux d'occupation Si/P du site mixte de la structure n'est pas possible sur la base des diffractogrammes, ceci va dans le sens de l'hypothèse émise dans le cas des matériaux à l'étain (voir partie B) que d'autres contribution dans le spectre de RMN du ^{31}P proviendraient du phosphore en site $2a/2b$ de la structure LGPS. Des études par RMN bidimensionnelle et des calculs par DFT permettraient sans doute de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Cependant, il faut noter que Hori *et al.* n'ont pas réellement déterminé la composition de la phase de structure LGPS qu'ils ont publiée, se basant simplement sur la composition des précurseurs de départ [118]. Les doutes ainsi soulevés sur la composition de cette phase

peuvent partiellement expliquer les importants problèmes de reproductibilité que nous avons rencontrés lors de sa préparation.

Les premières caractérisations électrochimiques sur ce matériau $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ ont montré qu'il était clairement instable vis-à-vis du lithium métal, à l'instar des composés à l'étain que nous avons étudiés en partie B. D'autres caractérisations, notamment de conductivité ionique et de stabilité électrochimique serait souhaitables afin d'envisager d'utiliser ou non ce matériau en tant qu'électrolyte pour cellule tout-solide.

Conclusion générale

Notre travail avait pour but de mieux comprendre les matériaux $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$), et notamment ceux présentant une phase de structure LGPS, dans l'optique de leur utilisation en tant qu'électrolyte pour batteries tout-solide massives. Plusieurs enseignements ont pu être apportés par notre étude.

« La structure LGPS : une préparation des matériaux ardue et peu reproductible »

Au-delà des problèmes de sensibilité à l'air des sulfures nécessitant l'utilisation de protocoles lourds de préparation, l'obtention d'une phase $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ou $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS pure se révèle complexe.

Dans le cas des matériaux à l'étain, nous avons en premier lieu tenté d'obtenir Li_4SnS_4 , précurseur de la préparation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, sans que nous réussissions à obtenir la phase pure, malgré de nombreux essais. Entre temps, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ était disponible commercialement, et nous avons décidé de caractériser ce dernier. Cependant les trois lots fournis par la société NEI sont différents et présentent, pour certains, des impuretés en quantité non négligeable, malgré une pureté annoncée supérieure à 98%.

Concernant les matériaux à base de silicium, la difficulté d'approvisionnement en SiS_2 nous a amenés à modifier notre stratégie de précurseurs pour nos synthèses. De plus, la préparation de la phase de structure LGPS pure est difficile et peu reproductible.

« La structure LGPS : une caractérisation structurale complexe »

L'interprétation des caractérisations de la phase de structure LGPS a nécessité un croisement des résultats obtenus par différentes techniques, chacune ne donnant pas de conclusion individuellement.

Ainsi, la désomation des signaux de spectroscopie Mössbauer des matériaux à l'étain n'a pu se faire qu'avec l'apport des caractérisations par DRX et RMN. De plus, le manque de références sur les signaux de thioestannates de lithium nous a amenés à caractériser Li_2SnS_3 (impureté dans le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ commercial) que nous avons préparé.

En ce qui concerne la RMN du ^{31}P , nous avons bénéficié d'expériences de corrélations dipolaires, réalisées par Elodie Salager au CEMHTI, mais la limite de résolution semble atteinte pour

certaines signaux distribués de faible intensité présents dans les spectres, laissant un doute sur l'appartenance ou non au matériau des espèces correspondant à ces signaux.

Afin de comprendre les signaux de RMN du ^{31}P des matériaux à l'étain, nous avons aussi entrepris une démarche d'analyse des déplacements chimiques, sur la base de modélisations réalisées par Elodie Salager au CEMHTI, qui nous a permis de mettre en évidence l'effet du contre-ion lithium en site octaédrique sur les déplacements chimiques des phosphore des entités PS_4^{3-} (via les liaisons S-Li antagonistes aux liaisons P-S).

Cette démarche de modélisation demande à être poursuivie à la fois pour la RMN du ^{31}P et du ^{119}Sn , notamment au travers de l'analyse des effets d'écrantage par les différents types de densité électronique, mais aussi pour la spectroscopie Mössbauer, pour laquelle des calculs de gradients de champ électrique permettraient aussi de modéliser les éclatements quadripolaires observés sur ces différents signaux.

Parallèlement à notre démarche de compréhension du matériau, notre étude a donc également comporté une démarche de compréhension des techniques de caractérisations utilisées.

Pour les deux systèmes, la question de la composition exacte de la phase de structure LGPS reste donc à éclaircir. Ainsi, pour le système à l'étain, une ambiguïté existe entre les résultats de DRX (via l'affinement Rietveld des taux d'occupation P/Sn du site mixte) et ceux de RMN du ^{31}P (via les quantités relatives de phosphore dans les deux sites possibles).

Une autre ambiguïté structurale a été soulevée et en partie levée dans le cas des matériaux au silicium et au germanium. Avec l'aide de la RMN du ^{31}P , nous avons suggéré que les matériaux de structure dite thio-LiSICON seraient en fait, au moins pour la composition $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, un mélange d'une phase de structure LGPS et de $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Ce résultat a été confirmé dans le cas du germanium, tout récemment par l'équipe Kanno [156], à l'origine des découvertes à la fois des structures thio-LiSICON [6] et de la structure LGPS. [5].

En lien avec la conduction ionique dans la phase de structure LGPS, les caractérisations par RMN du ^7Li statique nous ont permis aussi de mettre en évidence la présence de deux types de lithium avec des mobilités différentes dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ correspondant aux données structurales sur les différents sites de Li possibles. L'analyse des spectres de RMN-MAS, plus complexe, demande à être poursuivie. Par ailleurs, la détermination des coefficients de diffusion des lithium dans la phase de structure LGPS par RMN en gradients de champs pulsés, en lien avec l'effet des joints de grains dans une pastille « frittée », est en cours en coopération avec Elodie Salager du CEMHTI.

« La structure LGPS : un matériau électrochimiquement instable »

Soupçonnés d'après les mesures d'impédance en température, les problèmes de stabilité électrochimique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ont pu être mis en évidence par notre étude. Ainsi, nous avons pu montrer que ce matériau présente une très forte instabilité à bas potentiel, excluant son utilisation en tant qu'électrolyte pour cellules tout-solide massives. Deux solutions ont alors été explorées. La première consiste à utiliser un matériau de négative de potentiel relativement haut comme $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les problèmes de reproductibilité rencontrés lors du cyclage de ces cellules permettent de souligner les difficultés inhérentes à la construction de cellules tout-solide massives qui restent à résoudre avant d'envisager leur commercialisation. La deuxième solution serait de contourner le problème de stabilité électrochimique en envisageant l'utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à la fois comme électrolyte et électrode négative. Aucun court-circuit n'a été observé sur des cellules basées sur ce concept, malgré la probabilité que la réaction se produisant à la négative se propage à travers l'électrolyte. Des études complémentaires sont nécessaires pour valider ce concept, même s'il a simultanément été proposé dans la littérature [154].

Ainsi, malgré le fait qu'ils aient été présentés dans la littérature comme utilisables en tant qu'électrolyte solide, les matériaux de structure LGPS ne semblent pas apporter de réelle solution aux problématiques des batteries tout-solide.

Par ailleurs, les premiers résultats de cyclages galvanostatiques de Li_2SnS_3 (investigué ici en tant qu'impureté présente dans un de nos matériaux) suggèrent que ce dernier pourrait être utilisé comme matériau de négative, bien que son application en tant qu'électrolyte solide ait été avancée [133]. Un approfondissement des études sur ce matériau serait alors nécessaire.

Finalement, toutes ces complexités concernant les matériaux de structure LGPS expliquent sans doute le manque d'exhaustivité des données connues sur ces derniers, malgré le nombre de publications sur le sujet, dont une grande partie parues pendant notre travail.

Table des figures

Introduction générale

| | |
|--|---|
| Figure I.1 : Consommation mondiale en énergie entre 1971 et 2012 en fonction de la source d'énergie en Mtep (tonnes équivalent pétrole) [1]..... | 3 |
| Figure I.2 : Comparaison de différentes technologies de stockage de l'énergie électrique [3] | 4 |

Partie A

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Fonctionnement d'une cellule Li-ion pendant la charge (haut) et la décharge (bas)..... | 12 |
| Figure I.2 : Schéma des différents mécanismes de réactions électrochimiques observés dans les cellules Li-ion [7] | 15 |
| Figure I.3 : Structure cristalline de différents matériaux d'insertion [17] | 16 |
| Figure II.1 : Comparaison d'une batterie à électrolyte liquide (gauche) et à électrolyte solide (droite) [21] | 19 |
| Figure II.2 : Structure type NaSICON (rhomboédrique ou triclinique) et anti-NaSICON (monoclinique ou orthorhombique) [16] | 21 |
| Figure II.3 : Structure cristalline de γ - Li_3PO_4 | 23 |
| Figure II.4 : Structure cristalline du grenat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ | 24 |
| Figure II.5 : Structure cristalline de $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ | 27 |
| Figure II.6 : Structure cristalline de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ | 29 |
| Figure II.7 : Schéma d'une cellule de microbatteries [75] | 31 |
| Figure II.8 : Schéma d'une cellule tout-solide pressée à froid | 34 |
| Figure II.9 : a) Schéma de la cellule $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ b) Image MEB de la coupe de la cellule c) courbes de cyclage de la cellule à 80°C d) courbes de cyclage en électrolyte liquide du $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante à C/10 [86] | 35 |
| Figure II.10 : Perspective sur le développement des technologies au lithium pour le stockage de l'énergie électrique [87] | 36 |
| Figure III.1 : Comparaison des propriétés de conduction ionique entre LiSICON et thio-LiSICON [6] | 38 |
| Figure III.2 : Structure cristalline de Li_4GeS_4 | 39 |
| Figure III.3 : Structure cristalline de Li_4SiS_4 (haut) Comparaison de l'agencement des tétraèdres entre Li_4GeS_4 (structure type γ - Li_3PO_4) et Li_4SiS_4 (bas) | 40 |
| Figure III.4 : Structures cristallines de γ - Li_3PS_4 , de β - Li_3PS_4 et de α - Li_3PS_4 (de gauche à droite) | 41 |
| Figure III.5 : Evolution en fonction de la composition dans $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ des paramètres de maille (gauche) de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation (droite)[6] | 43 |

| | |
|--|----|
| Figure III.6 : Affinement des paramètres de maille pour $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$ (haut) Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition dans $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (bas) [100] | 45 |
| Figure III.7 : Structure cristalline de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de structure LGPS..... | 47 |
| Figure III.8 : Spectres de RMN du ^{31}P de différents composés de structure LGPS [117] | 48 |
| Figure III.9 : Diagramme d'impédance de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ à -120°C (haut) Evolution des différentes contributions à la conductivité ionique dans $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (bas) [115] | 50 |
| Figure III.10 : Diagramme densité d'état-énergie du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [121] | 53 |
| Figure III.11 : Diagramme de phases formées dans le système Li-Ge-P-S..... | 54 |
| Figure III.12 : (a) Configuration à deux électrodes (b) Voltammogramme de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [5] | 55 |
| Figure III.13 : Courbes de cyclage d'une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{In}$ [5]..... | 57 |
| Figure III.14 : Différentes configurations de cellules tout-solide $\text{TiS}_2/\text{Electrolyte}/\text{Li-In}$ (haut) Courbes de cyclage correspondantes (bas) [127] | 58 |

Partie B

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et affinement Rietveld basé sur la structure de Bron et al. [115]..... | 69 |
| Figure I.2 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et affinement Le Bail basé sur une structure thio-LiSICON [6]..... | 72 |
| Figure I.3 : Diffractogramme en capillaire de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et affinement Le Bail basé sur une structure LGPS calculée [114,121] | 73 |
| Figure I.4 : Li_2SnS_3 de structure monoclinique d'après Kuhn et al. [131] | 74 |
| Figure I.5 : Diffractogrammes de Li_2SnS_3 avec affinement Le Bail (haut) et tentative d'affinement Rietveld (bas) basé sur la structure de Kuhn et al. [131] | 76 |
| Figure I.6 : Diffractogramme de Li_2SnS_3 avec affinement Rietveld basé sur la structure de Stroebel et al. [132]..... | 77 |
| Figure I.7 : Structure de Li_2SnS_3 après affinement de la Figure I.6 | 78 |
| Figure I.8 : Spectre RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. Dans ces conditions, le spectre ne comporte pas de bande de rotation | 80 |
| Figure I.9 : Spectre RMN 2D/POST-C7 de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1..... | 81 |
| Figure I.10 : Structure de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (gauche) et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (droite) | 82 |
| Figure I.11 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (zone des PO_4) | 83 |
| Figure I.12 : Désomation des signaux des phosphore de la structure LGPS..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figure I.13 : Spectre RMN-MAS ^{119}Sn de Li_2SnS_3 . Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation | 87 |
| Figure I.14 : Spectres de RMN-MAS du ^{119}Sn de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ mesurés sur une large gamme de déplacement chimique (haut) et sur une gamme de déplacement chimique autour des signaux principaux (bas). Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation..... | 88 |
| Figure I.15 : Spectres de RMN 2D/REDOR de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 pour un temps de recouplage REDOR de 2 x 7,3 ms (haut) et de 2 x 3,6 ms (bas)..... | 90 |
| Figure I.16 : Structure cristalline LGPS et numérotation des sites cationiques..... | 93 |
| Figure I.17 : Structures cristallines calculées par CASTEP | 94 |
| Figure I.18 : Influence de la distance P-S sur les déplacements chimiques des phosphore..... | 97 |
| Figure I.19 : Influence de la distance S-Li sur les déplacements chimiques des phosphore..... | 98 |
| Figure I.20 : Influence des distances Sn-S et Li-S sur les déplacements chimiques des étain..... | 101 |
| Figure I.21 : Cartographie des thiostannates IV, établie à partir d'études précédentes. Le terme bt correspond aux phases obtenues à basse température. Les carrés bicolores correspondent à deux types d'étain dans la structure [141-144]..... | 102 |
| Figure I.22 : Spectre Mössbauer de l'étain de Li_2SnS_3 | 104 |
| Figure I.23 : Spectre Mössbauer de l'étain dans Li_4SnS_4 | 105 |
| Figure I.24 : Spectre Mössbauer de l'étain dans le matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 avec une désomation unique (haut) et une désomation avec l'impureté Li_2SnS_3 (bas) | 106 |
| Figure I.25 : Images MEB de particules de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (haut) et zoom sur le carré rouge (bas). Les images de gauche sont obtenues en mode électrons secondaires et celles de droites en mode Z-contrast..... | 110 |
| Figure I.26 : Image MET d'une particule de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (gauche) et clichés de nano-diffraction à différents points de la particule (droite) | 111 |
| Figure II.1 Spectre de RMN ^7Li statique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI 1 avec sa désomation. | 113 |
| Figure II.2 : Spectre de RMN du ^7Li en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI 1 avec sa désomation. Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation | 114 |
| Figure II.3 : Spectres de RMN du ^7Li en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 (avec désomation) sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de Li_2SnS_3 au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas)..... | 116 |
| Figure II.4 : Spectres de RMN du ^7Li statiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de Li_2SnS_3 au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas). | 117 |
| Figure II.5 : Spectres de RMN du ^7Li en MAS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas). Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation | 119 |

| | |
|---|-----|
| Figure II.6 : Spectres de RMN du ^7Li statiques de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sans facteur d'échelle (haut) et contribution attendue des lithium de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ au spectre de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (bas)..... | 121 |
| Figure II.7 : Diagrammes d'impédance de pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 traitée thermiquement (rouge) et non-traitée thermiquement (bleu) | 123 |
| Figure II.8 : Diagrammes d'impédance de pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 mesurées a) entre la température ambiante et 110°C (chauffage) b) entre 110°C et la température ambiante (refroidissement) et c) diagramme d'Arrhénius résultant (chauffage : points rouges ; refroidissement : points bleus) | 125 |
| Figure II.9 : Diffractogrammes du $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 avant et après mesure en Arrhénius | 126 |
| Figure II.10 : Diagrammes d'impédance à température ambiante avant chauffage (rouge) et après mesures en chauffant et refroidissant (bleu) pour les deux gammes de fréquences | 127 |
| Figure III.1 : Diagrammes d'impédance d'une cellule $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ Li en fonction du temps de contact | 130 |
| Figure III.2 : Diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 déposé sur une feuille de lithium métal après 1 mois de contact | 131 |
| Figure III.3 : Circuit imprimé dédié à la voltammétrie cyclique à 3 électrodes sans la cellule de voltammétrie (haut) et avec la cellule de voltammétrie (bas) | 133 |
| Figure III.4 : Cyclovoltammogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et Li_2SnS_3 commençant a) par un balayage anodique et b) par un balayage cathodique. Vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} | 134 |
| Figure IV.1 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 137 |
| Figure IV.2 : Diffractogramme de la composite $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 1 mois après sa préparation | 138 |
| Figure IV.3 : Courbes de cyclage de cellules tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ – 1 Li en 20 h) | 139 |
| Figure IV.4 : Courbe de cyclage en fonction du temps d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ – 1 Li en 20 h) | 140 |
| Figure IV.5 : Courbe de 1 ^{ère} décharge en pile bouton de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 (1 Li en 9h). La contribution de Li_2SnS_3 est aussi représentée | 142 |
| Figure IV.6 : Courbe de cyclage d'une pile bouton de Li_2SnS_3 (1 Li en 9h) | 143 |
| Figure IV.7 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ | 145 |
| Figure IV.8 : Courbe de cyclage d'une cellule tout-solide $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 3h). La contribution de Li_2SnS_3 (1 ^{ère} décharge) est aussi représentée | 146 |
| Figure IV.9 : Courbes de cyclage de cellules tout-solide $\text{Li}_2\text{SnS}_3/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 9h) | 147 |
| Figure IV.10 : Spectre Mössbauer de l'étain d'une électrode composite de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 après la 1 ^{ère} décharge | 149 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.11 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 | 150 |
| Figure IV.12 : Courbe de cyclage d'une cellule tout-solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 ($64 \mu\text{A.cm}^{-2}$ - 1 Li en 20h)..... | 151 |
| Figure IV.13 : Courbe de relaxation après une 1 ^{ère} charge d'une cellule $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1.. | 152 |
| Figure V.1 : Diffractogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2 | 154 |
| Figure V.2 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2 | 155 |
| Figure V.3 : Carte RMN 2D/POST-C7 de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2..... | 156 |
| Figure V.4 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 après traitement thermique à 650°C et affinement Le Bail | 158 |
| Figure V.5 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI2 avant et après traitement thermique à 650°C | 159 |
| Figure V.6 : Diffractogramme en capillaire du matériau $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 et affinement Rietveld basé sur la structure de Bron et al. [115]..... | 160 |
| Figure V.7 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI2 | 162 |
| Figure V.8 : Désomation des signaux des phosphore de la structure LGPS de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3 ... | 163 |
| Figure V.9 : Schéma d'une cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3/Li | 164 |
| Figure V.10 : Cyclovoltammogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI1 et NEI3 commençant a) par un balayage anodique et b) par un balayage cathodique. Vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} | 166 |
| Figure V.11 : Courbe de chronopotentiométrie de la cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ NEI3/Li | 167 |

Partie C

| | |
|---|-----|
| Figure I.1 : Spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A1 et A2 | 181 |
| Figure I.2 : Diffractogramme et affinement Le Bail à deux phases (LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 | 183 |
| Figure I.3 : Diffractogramme et affinement Le Bail du matériau $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ A2 sur la base d'une structure thio-LiSICON Si [100] (haut) et d'une structure thio-LiSICON Ge type II [6,105] (bas) ... | 184 |
| Figure I.4 : Comparaison des diffractogrammes de thio-LiSICON Ge type II obtenus par Kanno et al. en 2001(en noir) [6] et de celui de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ publié par Kamaya et al. (en rouge) [5] | 185 |
| Figure I.5 : Spectres de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3..... | 187 |
| Figure I.6 : Spectre de RMN du ^{29}Si de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3..... | 189 |
| Figure I.7 : Comparaison des diffractogrammes de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1, B2 et B3 | 190 |
| Figure I.8 : Diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3 et affinement Rietveld basé sur un modèle à deux phases (LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) | 191 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figure I.9 : Diffractogramme et affinement Le Bail sur la base d'une structure thio-LiSICON Ge type II de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B3</i> | 193 |
| <i>Figure I.10 : Diffractogramme de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1 et affinement Rietveld basé sur un modèle à deux phases (LGPS et $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$)</i> | 194 |
| <i>Figure I.11 : Diffractogramme et affinement Le Bail sur la base d'une structure thio-LiSICON Ge type II de $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ B1</i> | 195 |
| <i>Figure II.1 : Diffractogramme et affinement Rietveld de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ sur la base d'une structure LGPS</i> | 198 |
| <i>Figure II.2 : Spectre de RMN du ^{31}P de $\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}$ et désomation des signaux principaux.</i> | 200 |
| <i>Figure II.3 : Courbe de chronopotentiométrie de la cellule tout-solide $\text{Li}/\text{Li}_{10,35}\text{Si}_{1,35}\text{P}_{1,65}\text{S}_{12}/\text{Li}$</i> | 202 |

Table des tableaux

Partie A

| | |
|---|----|
| Tableau II-1 : Propriétés de différents verres sulfures dérivés de $M_xS_y-Li_2S$ | 26 |
| Tableau II-2 : Propriétés de vitrocéramiques $P_2S_5-Li_2S$ | 28 |

Partie B

| | |
|---|-----|
| Tableau I-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau $Li_{10}SnP_2S_{12}$ NEI1 | 70 |
| Tableau I-2 : Déplacements chimiques calculés du phosphore et de l'étain en fonction de la structure | 95 |
| Tableau I-3 : Effet de la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches sur le déplacement chimique des phosphore en site 2a/2b | 96 |
| Tableau I-4 : Effet de la distribution Sn/P dans les sites mixtes les plus proches sur le déplacement chimique des étain | 100 |
| Tableau I-5 : Quantité relative d'élément dosée selon différentes méthodes | 108 |
| Tableau V-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinements Rietveld pour le matériau $Li_{10}SnP_2S_{12}$ NEI3 | 161 |

Partie C

| | |
|---|-----|
| Tableau I-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau $Li_{10}SiP_2S_{12}$ B3 | 192 |
| Tableau I-2 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau $Li_{10}SiP_2S_{12}$ B1 | 194 |
| Tableau I-3 : Quantités relatives de $\beta-Li_3PS_4$ et de phase de structure LGPS dans B1, B2 et B3 déduites de la RMN du ^{31}P et de l'affinement Rietveld des diffractogrammes | 195 |
| Tableau II-1 : Résumé des paramètres structuraux (et des différents critères de qualité) après affinement Rietveld pour le matériau $Li_{10,35}Si_{1,35}P_{1,65}S_{12}$ | 199 |

Références bibliographiques

1. I.E. Agency, *Key world energy statistics*, **2014**
2. M. Armand and J.M. Tarascon, *Nature*, **2008**, 451(7179), 652-657.
3. J.M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **2001**, 414(6861), 359-367.
4. N. Williard, W. He, C. Hendricks, and M. Pecht, *Energies*, **2013**, 6(9), 4682-4695.
5. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nature Materials*, **2011**, 10(9), 682-686.
6. R. Kanno and M. Maruyama, *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, 148(7), A742-A746.
7. L. Croguennec and M.R. Palacin, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137(9), 3140-3156.
8. M.S. Whittingham, *Science*, **1976**, 192(4244), 1126-1127.
9. M.S. Whittingham, *Chemical Reviews*, **2004**, 104(10), 4271-4301.
10. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1981**, 3-4, 171-174.
11. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **1980**, 15(6), 783-789.
12. M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. Depicciotto, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **1984**, 19(2), 179-187.
13. J.M. Tarascon and D. Guyomard, *Journal of the Electrochemical Society*, **1991**, 138(10), 2864-2868.
14. J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, and S. Colson, *Journal of the Electrochemical Society*, **1991**, 138(10), 2859-2864.
15. M.M. Thackeray, *Journal of the Electrochemical Society*, **1995**, 142(8), 2558-2563.
16. C. Masquelier and L. Croguennec, *Chemical Reviews*, **2013**, 113(8), 6552-6591.
17. C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, *Inorganics*, **2014**, 2(1), 132.

18. R. Yazami and P. Touzain, *Journal of Power Sources*, **1983**, 9(3-4), 365-371.
19. P. Verma, P. Maire, and P. Novak, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55(22), 6332-6341.
20. L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvere, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Peres, C. Tessier, and F. Fischer, *Journal of Power Sources*, **2013**, 236, 265-275.
21. Toyota, *Research Progress : Next Generation Secondary Batteries*, disponible sur: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/next_generation_secondary_batteries.html, consulté le 25/05/2015.
22. L.O. Hagman and P. Kierkega, *Acta Chemica Scandinavica*, **1968**, 22(6), 1822-1832.
23. J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong, and J.A. Kafalas, *Materials Research Bulletin*, **1976**, 11(2), 203-220.
24. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Chemistry Letters*, **1990**(10), 1825-1828.
25. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Journal of the Electrochemical Society*, **1990**, 137(4), 1023-1027.
26. J.K. Feng, L. Lu, and M.O. Lai, *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 501(2), 255-258.
27. Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *Journal of Power Sources*, **2013**, 241, 583-588.
28. H. Xie, J.B. Goodenough, and Y. Li, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196(18), 7760-7762.
29. G. Delaizir, V. Viallet, A. Aboulaich, R. Bouchet, L. Tortet, V. Seznec, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, P. Rozier, and M. Dolle, *Advanced Functional Materials*, **2012**, 22(10), 2140-2147.
30. F. Lalere, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, and V. Seznec, *Journal of Power Sources*, **2014**, 247, 975-980.
31. A. Kubanska, L. Castro, L. Tortet, O. Schaef, M. Dolle, and R. Bouchet, *Solid State Ionics*, **2014**, 266, 44-50.
32. P.G. Bruce and A.R. West, *Journal of the Electrochemical Society*, **1983**, 130(3), 662-669.

33. A.D. Robertson, A.R. West, and A.G. Ritchie, *Solid State Ionics*, **1997**, 104(1-2), 1-11.
34. Y. Arachi, Y. Higuchi, R. Nakamura, Y. Takagi, and M. Tabuchi, *Journal of Power Sources*, **2013**, 244, 631-635.
35. V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43(13), 4714-4727.
36. E.J. Cussen, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20(25), 5167-5173.
37. M.P. O'Callaghan and E.J. Cussen, *Chemical Communications*, **2007**(20), 2048-2050.
38. M. Kotobuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida, *Journal of the Electrochemical Society*, **2010**, 157(10), A1076-A1079.
39. J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X.H. Yu, and R.A. Zuhr, *Journal of Power Sources*, **1995**, 54(1), 58-62.
40. B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, and J.B. Bates, *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, 115(2), 313-323.
41. B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, and J.B. Bates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, 183(3), 297-306.
42. X.H. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, and F.X. Hart, *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, 144(2), 524-532.
43. O.L. Anderson and D.A. Stuart, *Journal of the American Ceramic Society*, **1954**, 37(12), 573-580.
44. D. Ravaine and J.L. Souquet, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1977**, 18(2), 27-31.
45. A. Pradel and M. Ribes, *Materials Chemistry and Physics*, **1989**, 23(1-2), 121-142.
46. B. Barrau, A. Kone, M. Ribes, J.L. Souquet, and M. Maurin, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, **1978**, 287, 43-46.
47. J.P. Malugani, R. Mercier, B. Fahys, and G. Robert, *Journal of the Electrochemical Society*, **1982**, 129(3), C143-C143.
48. R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **1981**, 5, 663-666.

49. A. Pradel, T. Pagnier, and M. Ribes, *Solid State Ionics*, **1985**, 17(2), 147-154.
50. M. Menetrier, A. Hojjaji, C. Estournes, and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **1991**, 48(3-4), 325-330.
51. M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 131(9), 1971-1973.
52. J.H. Kennedy and Z.M. Zhang, *Journal of the Electrochemical Society*, **1989**, 136(9), 2441-2443.
53. J.H. Kennedy and Y. Yang, *Journal of Solid State Chemistry*, **1987**, 69(2), 252-257.
54. J.H. Kennedy and Z.M. Zhang, *Solid State Ionics*, **1988**, 28, 726-728.
55. M. Ribes, B. Carette, and M. Maurin, *Journal De Physique*, **1982**, 43, 403-406.
56. J.H. Kennedy, Z.M. Zhang, and H. Eckert, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1990**, 123(1-3), 328-338.
57. A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochemistry Communications*, **2003**, 5(2), 111-114.
58. H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **2007**, 178(15-18), 1163-1167.
59. A. Hayashi, K. Minami, F. Mizuno, and M. Tatsumisago, *Journal of Materials Science*, **2008**, 43(6), 1885-1889.
60. K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2010**, 356(44-49), 2666-2669.
61. K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **2011**, 192(1), 122-125.
62. T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Journal of Power Sources*, **2005**, 146(1-2), 715-718.
63. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **2006**, 177(26-32), 2721-2725.

64. A. Hayashi, K. Minami, and M. Tatsumisago, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2010**, 14(10), 1761-1767.
65. S. Ujiie, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **2012**, 211, 42-45.
66. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Energy & Environmental Science*, **2014**, 7(2), 627-631.
67. Hudson-Institute-of-Mineralogy, *Argyrodite*, mis à jour le **08/10/2015**, disponible sur: <http://www.mindat.org/min-331.html>, consulté le 11/10/2015.
68. W.F. Kuhs, R. Nitsche, and K. Scheunemann, *Materials Research Bulletin*, **1979**, 14(2), 241-248.
69. H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss, and M. Schlosser, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, 47(4), 755-758.
70. F. Stadler and C. Fietzek, *Crystalline Halide Substituted Li-Argyrodites as Solid Electrolytes for Lithium Secondary Batteries*, dans *Rechargeable Lithium-Ion Batteries*, M. Winter, D. H. Doughty, K. Zaghib, K. M. Abraham, Z. Ogumi, and N. J. Dudney. **2010**, p. 177-183.
71. H.-J. Deiseroth, J. Maier, K. Weichert, V. Nickel, S.-T. Kong, and C. Reiner, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **2011**, 637(10), 1287-1294.
72. R.P. Rao and S. Adams, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, **2011**, 208(8), 1804-1807.
73. P.R. Rayavarapu, N. Sharma, V.K. Peterson, and S. Adams, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2012**, 16(5), 1807-1813.
74. S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon, and V. Viallet, *Solid State Ionics*, **2012**, 221, 1-5.
75. J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C.D. Evans, *Solid State Ionics*, **2000**, 135(1-4), 33-45.
76. C.C. Liang and P. Bro, *Journal of the Electrochemical Society*, **1969**, 116(9), 1322-1323.
77. C.C. Liang, J. Epstein, and G.H. Boyle, *Journal of the Electrochemical Society*, **1969**, 116(10), 1452-1454.

78. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, 1445-1448.
79. B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, and J.D. Robertson, *Journal of the Electrochemical Society*, **1996**, 143(10), 3203-3213.
80. Les-Numériques, *CES : une batterie alimentée par la chaleur corporelle*, mis à jour le **25/01/2014**, disponible sur: <http://www.lesnumeriques.com/montre/ces-batterie-alimentee-par-chaaleur-corporelle-n32679.html>, consulté le 25/06/2015.
81. P. Viet Phong, B. Pecquenard, and F. Le Cras, *Advanced Functional Materials*, **2012**, 22(12), 2580-2584.
82. M. Menetrier, A. Levasseur, C. Delmas, J.F. Audebert, and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **1984**, 14(3), 257-261.
83. K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **1996**, 86-8, 877-882.
84. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Journal of the Electrochemical Society*, **2005**, 152(8), A1499-A1503.
85. A. Hayashi, S. Hama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **2004**, 175(1-4), 683-686.
86. A. Aboulaich, R. Bouchet, G. Delaizir, V. Seznec, L. Tortet, M. Morcrette, P. Rozier, J.-M. Tarascon, V. Viallet, and M. Dolle, *Advanced Energy Materials*, **2011**, 1(2), 179-183.
87. Lux-Research, *Solid-state Batteries Will Offer the Highest Technical Value for Consumer Electronics Within 15 Years*, mis à jour le **23/03/2015**, disponible sur: <http://blog.luxresearchinc.com/blog/2013/03/solid-state-batteries-will-offer-the-highest-technical-value-for-consumer-electronics-within-15-years/>, consulté le 18/05/2015.
88. N. Shimizu, *Toyota Prototypes All-solid-state Battery With 5x Higher Output Density*, mis à jour le **26/09/2012**, disponible sur: http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20120926/241911/, consulté le 18/03/2013.
89. Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, and M. Hirayama, *Electrochemistry*, **2012**, 80(10), 749-751.

90. Green-Car-Congress, *Toyota working on all-solid-state batteries as mid-term advanced battery solution; prototype cell with 400 Wh/L*, mis à jour le **12/06/2014**, disponible sur: <http://www.greencarcongress.com/2014/06/20140612-toyota.html>, consulté le 13/09/2014.
91. K.S. Jones, N.G. Rudawski, I. Oladeji, R. Pitts, and R. Fox, *American Ceramic Society Bulletin*, **2012**, 91(2), 26-31.
92. C. Rauwald, *VW to Decide on New Battery Technology for Electric Cars by July*, mis à jour le **18/05/2015**, disponible sur: <http://www.bloomberg.com/news/articles/2015-03-18/vw-to-decide-on-new-battery-technology-for-electric-cars-by-july>, consulté le 25/05/2015.
93. T.P. Holme, F.B. Prinz, and T. Usui, Etats Unis, Brevet n° US 8524398 B2, **03/09/2013**
94. A. Winoto, A. Choi, J. Han, W. Hudson, T. Holme, and C.C. Chao, Etats Unis, Brevet n° US 20140113187 A1, **24/04/2014**
95. Sakti3, *University of Michigan Spin-Out Sakti3 Delivers Double the Energy Density of Current Lithium Ion Battery Technology, Cells Produced in Ann Arbor Lab*, mis à jour le **20/08/2014**, disponible sur: http://www.sakti3.com/Sakti_August_2014_News.html, consulté le 13/05/2015.
96. F. Albano, C.W. Wang, and A.M. Sastry, Etats Unis, Brevet n° US 2012/0219830 A1, **30/08/2012**
97. L. Downing, *Dyson Invests \$15 Million in U.S. Battery Producer, FT Reports*, mis à jour le **16/03/2015**, disponible sur: <http://www.bloomberg.com/news/articles/2015-03-16/dyson-invests-15-million-in-u-s-battery-producer-ft-reports>, consulté le 16/05/2015.
98. R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, *Solid State Ionics*, **2000**, 130(1-2), 97-104.
99. M. Murayama, R. Kanno, Y. Kawamoto, and T. Kamiyama, *Solid State Ionics*, **2002**, 154, 789-794.
100. M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, and Y. Kawamoto, *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 168(1), 140-148.
101. B.T. Ahn and R.A. Huggins, *Materials Research Bulletin*, **1989**, 24(7), 889-897.

102. T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schroeder, H. Eckert, B. Roling, and S. Dehnen, *Chemistry of Materials*, **2012**, 24(11), 2211-2219.
103. R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, and J. Douglade, *Acta Crystallographica Section B*, **1982**, 38(7), 1887-1890.
104. M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **2004**, 170(3-4), 173-180.
105. A. Hayashi, Y. Ishikawa, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2003**, 6(3), A47-A49.
106. K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **2011**, 182(1), 53-58.
107. N.D. Lepley, N.A.W. Holzwarth, and Y.A. Du, *Physical Review B*, **2013**, 88(10).
108. M. Tachez, J.P. Malugani, R. Mercier, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **1984**, 14(3), 181-185.
109. Z. Liu, W. Fu, E.A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N.J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A.J. Rondinone, and C. Liang, *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(3), 975-978.
110. H. Eckert, Z.M. Zhang, and J.H. Kennedy, *Chemistry of Materials*, **1990**, 2(3), 273-279.
111. M. Gobet, S. Greenbaum, G. Sahu, and C. Liang, *Chemistry of Materials*, **2014**, 26(11), 3558-3564.
112. R. Kanno, M. Murayama, T. Inada, T. Kobayashi, K. Sakamoto, N. Sonoyama, A. Yamada, and S. Kondo, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2004**, 7(12), A455-A458.
113. A. Kuhn, J. Koehler, and B.V. Lotsch, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15(28), 11620-11622.
114. Y. Mo, S.P. Ong, and G. Ceder, *Chemistry of Materials*, **2012**, 24(1), 15-17.
115. P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J.S. auf der Guenne, S. Dehnen, and B. Roling, *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(42), 15694-15697.
116. A. Kuhn, V. Duppel, and B.V. Lotsch, *Energy & Environmental Science*, **2013**, 6(12), 3548-3552.

117. A. Kuhn, O. Gerbig, C. Zhu, F. Falkenberg, J. Maier, and B.V. Lotsch, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16(28), 14669-14674.
118. S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, and R. Kanno, *Faraday Discussions*, **2014**, 176, 83-94.
119. O. Kwon, M. Hirayama, K. Suzuki, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, T. Kamiyama, and R. Kanno, *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(1), 438-446.
120. J.M. Whiteley, J.H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, and S.-H. Lee, *Journal of the Electrochemical Society*, **2014**, 161(12), A1812-A1817.
121. S.P. Ong, Y. Mo, W.D. Richards, L. Miara, H.S. Lee, and G. Ceder, *Energy & Environmental Science*, **2013**, 6(1), 148-156.
122. S. Adams and R.P. Rao, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22(16), 7687-7691.
123. S. Nishino, T. Fujiwara, and H. Yamasaki, *Physical Review B*, **2014**, 90(2).
124. S.P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, and G. Ceder, *Chemistry of Materials*, **2011**, 23(11), 2979-2986.
125. S.P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, and G. Ceder, *Electrochemistry Communications*, **2010**, 12(3), 427-430.
126. S.P. Ong, L. Wang, B. Kang, and G. Ceder, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20(5), 1798-1807.
127. B.R. Shin, Y.J. Nam, D.Y. Oh, D.H. Kim, J.W. Kim, and Y.S. Jung, *Electrochimica Acta*, **2014**, 146, 395-402.
128. J. Yin, X. Yao, G. Peng, J. Yang, Z. Huang, D. Liu, Y. Tao, and X. Xu, *Solid State Ionics*, **2015**, 274, 8-11.
129. NEI-Corporation, *NEI Introduces NANOMYTE® SSE-10 ($Li_{10}SnP_2S_{12}$) – A Solid State Electrolyte Powder for Lithium-ion Batteries*, disponible sur:
http://neicorporation.com/news/2013/NEI_Solid_State_Electrolyte_%28SSE-10%29.pdf,
 consulté le 20/05/2013.
130. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter*, **1993**, 192(1-2), 55-69.

131. A. Kuhn, T. Holzmann, J. Nuss, and B.V. Lotsch, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(17), 6100-6106.
132. P. Strobel and B. Lambertandron, *Journal of Solid State Chemistry*, **1988**, 75(1), 90-98.
133. J.A. Brant, D.M. Massi, N.A.W. Holzwarth, J.H. MacNeil, A.P. Douvalis, T. Bakas, S.W. Martin, M.D. Gross, and J.A. Aitken, *Chemistry of Materials*, **2015**, 27(1), 189-196.
134. A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, and F. Weill, *Solid State Ionics*, **2010**, 180(40), 1652-1659.
135. M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, and M.W. Deem, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **1991**, 433(1889), 499-520.
136. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z.H. Gan, and G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40(1), 70-76.
137. Y. Deng, C. Eames, J.-N. Chotard, F. Lalere, V. Seznec, S. Emge, O. Pecher, C.P. Grey, C. Masquelier, and M.S. Islam, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137(28), 9136-9145.
138. C. Mundus, G. Taillades, A. Pradel, and M. Ribes, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **1996**, 7(2), 141-146.
139. C. Bischoff, K. Schuller, N. Dunlap, and S.W. Martin, *Journal of Physical Chemistry B*, **2014**, 118(7), 1943-1953.
140. M.N. Garaga, M.-F. Hsieh, Z. Nour, M. Deschamps, D. Massiot, B.F. Chmelka, and S. Cadars, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17(33), 21664-21682.
141. M. Eden, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, **2012**, 108(1), 177-221.
142. G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, and E. Oldfield, *Journal of Magnetic Resonance*, **1986**, 70(3), 408-415.
143. J.C. Jumas, E. Philippot, and M. Maurin, *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 14(2), 152-159.
144. J.C. Jumas, E. Philippot, F. Vermotgaud, M. Ribes, and M. Maurin, *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 14(4), 319-327.

145. J. Olivierfourcade, J.C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, and M. Maurin, *Journal of Solid State Chemistry*, **1978**, 23(1-2), 155-176.
146. R. Greatrex, N.N. Greenwood, and M. Ribes, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **1976**(6), 500-504.
147. C. Janot, *Vitesse quadratique moyenne et effet Doppler du second ordre*, dans *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*, édition Masson et compagnie. **1972**, Paris, p. 134-140.
148. Y. Kato, R. Saito, M. Sakano, A. Mitsui, M. Hirayama, and R. Kanno, *Journal of Power Sources*, **2014**, 271, 60-64.
149. A. Kone, M. Armand, and J.L. Souquet, *Electrochimica Acta*, **1982**, 27(6), 653-656.
150. J.L. Souquet, *Solid State Ionics*, **1981**, 5, 77-82.
151. T. Takahashi and O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **1966**, 11(7), 779-789.
152. J. Heine, P. Hilbig, X. Qi, P. Niehoff, M. Winter, and P. Bieker, *Journal of the Electrochemical Society*, **2015**, 162(6), A1094-A1101.
153. S. Boulineau, *Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques, vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables comme électrolytes dans les batteries "tout-solide"*, thèse de doctorat, **2013**, Université Picardie Jules Verne
154. F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K.J. Gaskell, and C. Wang, *Advanced Materials*, **2015**, 27(23), 3473-3483.
155. Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, and T. Sasaki, *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(6), 2756-2761.
156. S. Hori, M. Kato, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, and R. Kanno, *Journal of the American Ceramic Society*, **2015**, 98(10), 3352-3360.
157. H. Eckert, Z.M. Zhang, and J.H. Kennedy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1989**, 107(2-3), 271-282.
158. H. Eckert, J.H. Kennedy, A. Pradel, and M. Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1989**, 113(2-3), 287-293.